

DIFFUSION IM MISCHKRISTALL $KCl - RbCl$

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Wilfried MÜLLER
aus Bochum

Göttingen 1966

DIFFUSION IM MISCHKRISTALL KCl-RbCl

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Wilfried MÜLLER
aus Bochum

Göttingen 1966



D 7

Referent: Prof. Dr. C. WAGNER

Korreferent: Prof. Dr. W. JOST

Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 1966

Die vorliegende Dissertation wurde von Ende 1963 bis Mitte 1966 im Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie in Göttingen angefertigt.

Herrn Professor Dr. C. WAGNER danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes in seinem Institut, Herrn Professor Dr. H. Schmalzried für die Anregung zu dieser Arbeit und für das an ihr genommene Interesse, dem manche fruchtbare Diskussion entsprang.

Zusammenstellung der wichtigsten Symbole

c	molare Volumenkonzentration aller Gitterplätze
$\tilde{c}$	molare Volumenkonzentration aller materieller Teilchenarten
c_k^i	molare Volumenkonzentration der Teilchenart k auf Platz i
D	chemischer Diffusionskoeffizient
D_k	partieller chemischer Diffusionskoeffizient der Teilchenart k
D_k^*	Tracer-Diffusionskoeffizient der Teilchenart k
E	elektrische Feldstärke eines äußeren Feldes
f_k	Aktivitätskoeffizient der Teilchenart k
F	Faraday'sche Zahl
G	Gittergeschwindigkeit
$\left. \begin{matrix} G_{ik} \\ G_{ik} \end{matrix} \right\}$	phänomenologische Koeffizienten im Gittersystem
I	elektrische Stromdichte
J_k	Fluß der Teilchenart k in $\text{mol sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
K_k	auf ein Mol der Teilchenart k wirkende äußere Kraft $\underline{K}$
$\left. \begin{matrix} l_{ik} \\ L_{ik} \end{matrix} \right\}$	phänomenologische Koeffizienten im Schwerpunkssystem
M_k	Molmasse der Teilchenart k
n	Molzahl aller Gitterplätze = Zahl der Gitterplätze / LO-SCHMID'sche Zahl

n_k	Molzahl der Teilchenart k
P	Gesamtdruck
q	Produktionsdichte einer Quelle
R	Gaskonstante
$\underline{s}$	Schwerpunktsgeschwindigkeit
T	absolute Temperatur
$\underline{v}$	allgemeine Bezugsgeschwindigkeit
$\underline{v}_k$	Geschwindigkeit der Teilchenart k
V	Volumen
$\bar{V}$	Molvolumen, bezogen auf die Molzahl der Gitterplätze, = $\frac{V}{n}$
$\tilde{V}$	Molvolumen
V_k	partiell Molvolumen der Teilchenart k
x	Ortskoordinate
x_k	Molenbruch der Teilchenart k, bezogen auf die Molzahl der Gitterplätze, = c_k/c
X	relativer Molenbruch
$\underline{X}_k$	generalisierte Kraft k
z	Molenbruch der Teilchenart a, = $c_a/\tilde{c}$
Z	extensive Zustandsfunktion
Z_V	Dichte der extensiven Zustandsfunktion
$\bar{Z}$	molare Zustandsfunktion, bezogen auf die Molzahl der Gitterplätze, = Z_V/c

$\tilde{Z}$	molare Zustandsfunktion, $= Z_V \sqrt{c}$
γ_{ik}	phänomenologische Koeffizienten im Gittersystem
κ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
μ	chemisches Potential
ρ	Dichte
ρ_k	Partialdichte der Teilchenart k
φ	elektrisches Potential
φ_D	Diffusionspotential



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Abriß der benötigten Gedankengänge der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse	3
a) Bilanzgleichungen	3
b) Phänomenologische Ansätze	6
c) Abhängige Flüsse und Kräfte	8
d) Phänomenologische Gleichungen im Gittersystem und die RB	11
III. Diffusion in Metallen	17
a) Bilanzgleichungen	17
b) Beziehungen zwischen den partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten D_k und den Tracer-Diffusionskoeffizienten D_k^*	21
c) Chemische Diffusion	29
IV. Diffusion in Ionenkristallen	39
a) Bilanzgleichungen	40
b) Beziehungen zwischen den partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten D_k und den Tracer-Diffusionskoeffizienten D_k^*	44
c) Chemische Diffusion	52
V. Das System KCl-RbCl	57
a) Vorbemerkungen	57
b) Chemische Diffusion	58
1. Experimentelle Einzelheiten	58
2. Auswertung der Meßkurven	61
c) Elektrische Leitfähigkeit	71
d) Tracer-Diffusionskoeffizienten	73
e) Ergebnis und Diskussion	75
VI. Zusammenfassung	80
Literatur	81

I. Einleitung

Zu den Untersuchungen dieser Arbeit haben zwei Problemkreise Anlaß gegeben: erstens die Festkörperreaktionen von Ionenkristallen¹⁾, bei denen aus zwei Ausgangsphasen eine oder mehrere stöchiometrisch zusammengesetzte Reaktionsphasen entstehen, und zweitens die Diffusionsphänomene in Metallen, die seit Entdeckung des KIRKENDALLEffektes²⁾ besonders experimentell, aber auch theoretisch vielfältig untersucht worden sind³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾. Die Erweiterung des ersten Falls auf nicht nur stöchiometrische Reaktionsprodukte wie die des zweiten auf Ionenkristalle führt auf die allgemeine chemische Diffusion in Ionenkristallen.

Die theoretische und experimentelle Behandlung der Diffusion in Ionenkristallen ist der Inhalt dieser Arbeit. Als spezielles System wurde das System KCl-RbCl gewählt, und zwar aus verschiedenen Gründen:

1. Beweglichkeit aller drei Ionenarten, so daß mit einem KIRKENDALLEffekt zu rechnen ist,
2. Idealität bezüglich der Komponenten KCl und RbCl,
3. verhältnismäßig leichte Herstellbarkeit von Einkristallen.

Im theoretischen Teil werden mit Hilfe der Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse Probleme der Diffusion in Ionenkristallen behandelt: Nach einer kurzen Darstellung der Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾ im ersten Kapitel, in der die notwendigen Mittel

dieser Theorie bereitgestellt werden, folgt als zweites Kapitel die Beschreibung der chemischen Diffusion in Metallen. Hier werden unter anderem die Beziehungen zwischen den verschiedenen Diffusionskoeffizienten hergeleitet und die Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten aus gemessenen Konzentrationsprofilen kurz skizziert, wie sie SAUER¹²⁾ durchgeführt hat. Diese Berechnung gilt auch für den Festkörper. Das dritte Kapitel befaßt sich mit Ionenkristallen, im besonderen mit dem Mischkristall KCl-RbCl, für den der chemische Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von phänomenologischen Koeffizienten, Überföhrungszahlen und spezifischer Leitfähigkeit angegeben wird.

Im experimentellen Teil erfolgt zunächst eine Beschreibung der Versuche, die zur Prüfung der Beziehung zwischen dem chemischen Diffusionskoeffizienten, den Tracer-Diffusionskoeffizienten und der spezifischen Leitfähigkeit dienen sollen. Die genannte Beziehung enthält die, im allgemeinen übliche, Vernachlässigung verschiedener phänomenologischer Koeffizienten (Querkoeffizienten) und ist deshalb im Rahmen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse nur als Näherung zu betrachten. Die Genauigkeit der Experimente reicht nicht aus, um zu erkennen, ob diese Vernachlässigung für eine gute Beschreibung der Versuche zulässig ist.

II. Abriß der benötigten Gedankengänge der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse

a) Bilanzgleichungen

Bewegen sich Teile eines kontinuierlichen thermodynamischen Systems gegeneinander, so sagt man, es laufen Prozesse in ihm ab, die speziell irreversibel sind, wenn der Anfangszustand des Systems nach Ablauf eines irreversiblen Prozesses nicht wieder hergestellt werden kann, ohne daß Änderungen in seiner Umgebung zurückbleiben. Teile des Systems können einerseits seine elementaren Bausteine, wie Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen usw., andererseits aber auch makroskopische Einheiten sein. Die ersteren werden Teilchenarten genannt. Die Relativbewegung der Teilchenarten gegeneinander nennt man Diffusion im weitesten Sinne, die Bewegung der makroskopischen Einheiten zueinander Konvektion. Quantitativ beschreibt man die Diffusion der Teilchenart k durch einen Vektor der Fluß- oder Stromdichte $\underline{J}_k^V$, d.h. die Zahl der Mole einer Teilchenart k , die in der Zeiteinheit durch die mit der Geschwindigkeit $\underline{v}$ bewegte Flächeneinheit treten:

$$\underline{J}_k^V = c_k(\underline{v}_k - \underline{v}) , \quad (\text{II}, 1)$$

wobei $c_k = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta n_k}{\Delta V}$ die molare Volumenkonzentration, n_k die Molzahl, $\underline{v}_k$ die lokale Geschwindigkeit (Geschwindigkeit im Volumenelement) der Teilchenart k ist (unterstrichene Buchstaben bezeichnen Vektoren). Da $c_k \underline{v}_k$ der Fluß in Molen pro Zeit und

Flächeneinheit in einem raumfesten Bezugssystem ist, ergibt sich für die Beziehung der Flüsse im raumfesten und im mit der Geschwindigkeit $\underline{v}$ bewegten Bezugssystem nach Gl. (1)

$$c_k \underline{v}_k = \underline{J}_k^r = \underline{J}_k^v + c_k \underline{v} . \quad (\text{II}, 2)$$

Je nach dem vorliegenden Problem sind verschiedene lokale Bezugsgeschwindigkeiten nützlich, so die Schwerpunktsgeschwindigkeit $\underline{s}$, $\rho \underline{s} = \sum \rho_k \underline{v}_k$; die molare Geschwindigkeit, die sog. Teilchengeschwindigkeit $\underline{u}$, $\tilde{c} \underline{u} = \sum c_k \underline{v}_k$; die Volumengeschwindigkeit $\underline{w}$, $\underline{w} = \sum c_k V_k \underline{v}_k$; die Geschwindigkeit $\underline{t}_i$ einer herausgegriffenen Teilchenart i und die Gittergeschwindigkeit $\underline{g}$, die Verschiebungsgeschwindigkeit der Gitterpunkte in einem Kristall. Es ist dabei ρ_k die Partialdichte, $\rho = \sum \rho_k$ die Gesamtdichte, $\tilde{c} = \sum c_k$ die gesamte molare Volumenkonzentration und $V_k = \left(\frac{\partial V}{\partial n_k} \right)_{P, T, n_j \neq n_k}$ das partielle Molvolumen der Teilchenart k . Es lassen sich also $\underline{s}$, $\underline{t}$, $\underline{u}$ und $\underline{w}$, nicht aber $\underline{g}$ auf die $\underline{v}_k$ zurückführen.

Bei Ablauf eines irreversiblen Prozesses wird sich im allgemeinen die Zahl der Teilchen, die sich in einem bestimmten Volumen befinden, mit der Zeit ändern, und zwar nicht nur durch Diffusion durch seine Begrenzungen, sondern auch dadurch, daß im Volumen selbst eine Teilchenart durch sog. Quellen, etwa chemische Reaktion, verschwindet oder entsteht. Gleiches gilt für alle anderen extensiven Zustandsfunktionen Z . (Unter extensiver Zustandsfunktion versteht man eine innere Zustandsvariable, die den n -fachen Wert annimmt, wenn alle Substanz-

mengen bei festen Werten der intensiven Zustandsvariablen normal so groß werden. Eine intensive Zustandsvariable ist eine innere Zustandsvariable, die unabhängig von den Mengen der einzelnen Substanzen ist.) Die Bilanz der Größe Z hat beide Anteile zu berücksichtigen. Ist $Z_V = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta Z}{\Delta V}$ die Dichte von Z , so gilt für ein abgegrenztes Teilsystem vom Volumen V

$$Z = \int_V Z_V dV . \quad (II,3)$$

Das Ein- und Ausströmen von Z durch die Begrenzungen von V ergibt sich mit dem Fluß $\underline{J}_Z^V$, die in der Zeiteinheit durch die mit der Geschwindigkeit $\underline{v}$ bewegten Flächeneinheit tretende Menge von Z (die Volumenelemente dV mögen sich mit der Geschwindigkeit $\underline{v}$ bewegen) zu

$$\int_{\underline{F}} \underline{J}_Z^V d\underline{F} ,$$

wobei $\underline{F}$ die das Teilsystem begrenzende Oberfläche ist, deren Normale nach außen weist. Die Quellen von Z beschreibt man durch eine Größe $q(Z)$, die in der Zeit- und Volumeneinheit gebildete Menge von Z . Insgesamt ist also

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V Z_V dV = - \int_{\underline{F}} \underline{J}_Z^V d\underline{F} + \int_V q(Z) dV$$

oder mit Hilfe des GAUSS'schen Satzes

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V Z_V dV = - \int_V \text{div} \underline{J}_Z^V dV + \int_V q(Z) dV , \quad (II,4)$$

wobei man analog zu Gl. (2) setzt

$$\underline{J}_Z^V = \underline{J}_Z^R - \underline{v} Z_V \quad (\text{II},5)$$

Für das ruhende Volumenelement ($\underline{v} = 0$) folgt hieraus in differentieller Schreibweise

$$\frac{\partial}{\partial t} Z_V = -\text{div } \underline{J}_Z^R + q(Z) \quad (\text{II},6)$$

Geht man von einem ruhenden zu einem mit der Geschwindigkeit $\underline{v}$ bewegten Bezugssystem über, so erhält man aus $Z_V = Z_V[\underline{x}(t), t]$, $\dot{\underline{x}}(t) = \underline{v}$ für die totale zeitliche Ableitung

$$\frac{d}{dt} Z_V = \frac{\partial}{\partial t} Z_V + \underline{v} \text{grad } Z_V = -\text{div } \underline{J}_Z^R + \underline{v} \text{grad } Z_V + q(Z) \quad (\text{II},7)$$

b) Phänomenologische Ansätze

Die für einen irreversiblen Prozeß in einem kontinuierlichen System charakteristische Funktion ist die lokale Entropieerzeugung ϑ oder die Dissipationsfunktion $\Psi = T\vartheta$. Von der Dissipationsfunktion zu sprechen ist allerdings nur sinnvoll, wenn der innere Zustand eines jeden Volumenelements, in die der von Materie erfüllte Raum eingeteilt werden kann, vollständig durch thermodynamische (intensive und extensive) Variable beschrieben werden kann. Das ist der Fall, wenn die Volumenelemente einerseits so groß sind, daß Schwankungen in ihnen noch keine Rolle spielen, andererseits so klein, daß der Zustand überall im Volumenelement gleich ist. Unter dieser Voraussetzung erhält man die Dissipationsfunktion aus der Bi-

lanzgleichung der Entropie, die wiederum mit Hilfe der GIBBS'schen Hauptgleichung und der Mengen-, Impuls- und Energiebilanz gewonnen wird. Betrachtet man im Hinblick auf die späteren Bedürfnisse nur isotrope Medien und sieht von Temperaturgradienten, chemischen Reaktionen und innerer Reibung ab, so hat die Dissipationsfunktion die Gestalt

$$\Psi = \sum_k J_k (\underline{K}_k - \text{grad}_T \mu_k) = \sum_k J_k \underline{X}_k > 0 . \quad (\text{II}, 8)$$

$\underline{K}_k$ ist die auf ein Mol der Teilchenart k wirkende äußere Kraft und $\text{grad}_T \mu_k$ der bei konstanter Temperatur gebildete Gradient des chemischen Potentials μ_k der Teilchenart k . Man nennt die J_k die zu den generalisierten Kräften $\underline{X}_k$ gehörenden generalisierten Ströme. Sie sind auf das Schwerpunktssystem bezogen. (Der Index s ist weggelassen. Außer in diesem Kapitel sind jedoch Größen ohne Index auf das Gittersystem bezogen.)

Die Dissipationsfunktion hängt über J_k von der Schwerpunktsgeschwindigkeit $\underline{s}$ ab und wird sich daher ändern, wenn man die Ströme auf eine andere Geschwindigkeit $\underline{v}$ bezieht. Setzt man jedoch mechanisches Gleichgewicht voraus, dann gilt

$$\sum_k c_k \text{grad}_T \mu_k = \sum_k c_k \underline{K}_k \quad \text{oder} \quad \sum_k c_k \underline{X}_k = 0 , \quad (\text{II}, 9)$$

so daß Ψ unabhängig von der Bezugsgeschwindigkeit wird¹⁴⁾, denn es ist

$$\sum_k J_k (\underline{K}_k - \text{grad}_T \mu_k) = \sum_k c_k \underline{v}_k (\underline{K}_k - \text{grad}_T \mu_k) = \sum_k J_k^v (\underline{K}_k - \text{grad}_T \mu_k) . \quad (\text{II}, 10)$$

Wegen der Gleichgewichtsbedingung $\underline{K}_k - \text{grad } \mu_k = 0$ für die Stoffverteilung in kontinuierlichen Medien verschwinden im Gleichgewicht (∇ ist dann null) mit den $\underline{X}_k$ alle Ausgleichsvorgänge, also die Flüsse $\underline{J}_k$, wenn man von "reversiblen Bewegungen", also abhängigen Strömen, absieht. Dies legt nahe, auch im Nichtgleichgewichtsfall eine eindeutige Bestimmtheit der Flüsse durch die Kräfte anzunehmen:

$$\underline{J}_i = \underline{J}_i(\underline{X}_1 \dots \underline{X}_n) \quad (\text{II}, 11)$$

mit $0 = \underline{J}_i(0, \dots, 0) \cdot (\text{Gleichgewicht})$

Für "kleine" Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. für genügend kleine $\underline{X}_k$, wird man mit den linearen Gliedern der Entwicklung der $\underline{J}_k$ nach den $\underline{X}_k$ auskommen

$$\underline{J}_i = \sum_k L_{ik} \underline{X}_k \cdot \quad (\text{II}, 12)$$

Dies sind die sogenannten linearen phänomenologischen Gleichungen mit den phänomenologischen Koeffizienten L_{ik} . Für sie gelten bei Abwesenheit von äußeren magnetischen Feldern die ONSAGER'schen Reziprozitätsbedingungen¹⁵⁾, kurz RB geschrieben,

$$L_{ik} = L_{ki} \cdot \quad (\text{II}, 13)$$

c) Abhängige Flüsse und Kräfte¹⁶⁾¹⁷⁾

Es ist zuweilen nützlich, mit abhängigen Flüssen und/oder Kräften zu rechnen. Die Abhängigkeit führt zu Beziehungen zwi-

schen den phänomenologischen Koeffizienten, die jetzt abgeleitet werden sollen. Die Dissipationsfunktion Ψ habe im Schwerpunktsystem die Gestalt

$$\Psi = \sum_{i=1}^n \underline{J}_i \underline{X}_i , \quad (\text{II}, 14)$$

was auf die phänomenologischen Gleichungen

$$\underline{J}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \underline{X}_k \quad (\text{II}, 15)$$

führt. Zunächst seien nur die Ströme $\underline{J}_i$ voneinander linear abhängig,

$$\sum_{i=1}^n a_i \underline{J}_i = 0 , \quad (\text{II}, 16)$$

wobei die a_i von den Zustandsvariablen abhängen können. Die Dissipationsfunktion wird, wenn man den abhängigen Fluß $\underline{J}_n$ eliminiert

$$\Psi = \sum_{i=1}^{n-1} \underline{J}_i \left(\underline{X}_i - \frac{a_i}{a_n} \underline{X}_n \right) . \quad (\text{II}, 17)$$

Die phänomenologischen Gleichungen hierzu lauten

$$\underline{J}_i = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \left(\underline{X}_k - \frac{a_k}{a_n} \underline{X}_n \right) . \quad (\text{II}, 18)$$

Für den abhängigen Fluß $\underline{J}_n$ erhält man aus (16) und (18)

$$\underline{J}_n = - \sum_{i,k}^{n-1} \left(\frac{a_k}{a_n} l_{ki} \underline{x}_i - \frac{a_i a_k}{a_n^2} l_{ik} \underline{x}_n \right). \quad (\text{II}, 19)$$

Der Vergleich der Koeffizienten von (15) mit denen von (18) und (19) ergibt

$$L_{ik} = l_{ik} \quad i, k = 1, 2 \dots n-1 \quad (\text{II}, 20)$$

$$L_{in} = - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{a_k}{a_n} l_{ik} \quad i = 1, 2 \dots n-1 \quad (\text{II}, 21)$$

$$L_{ni} = - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{a_k}{a_n} l_{ki} \quad i = 1, 2 \dots n-1 \quad (\text{II}, 22)$$

$$L_{nn} = \sum_{i,k=1}^{n-1} \frac{a_i a_k}{a_n^2} l_{ik}. \quad (\text{II}, 23)$$

Für die Beziehungen der L_{ik} untereinander erhält man so

$$\sum_{k=1}^n a_k L_{ik} = 0 \quad i = 1, 2 \dots n \quad (\text{II}, 24)$$

$$\sum_{i=1}^n a_i L_{ik} = 0 \quad k = 1, 2 \dots n, \quad (\text{II}, 25)$$

wovon wegen $\sum_{i,k}^n a_i a_k L_{ik} = 0$, das sowohl aus (24) als auch aus (25) folgt, nur $(2n-1)$ Gleichungen unabhängig voneinander sind.

Sind zusätzlich noch die Kräfte voneinander linear abhängig,

$$\sum_{i=1}^n b_i X_i = 0, \quad (\text{II}, 26)$$

so zeigt sich, daß die Koeffizienten L_{ik} , die aus der Dissipationsfunktion folgen, wenn sie noch die abhängigen Ströme und Kräfte enthält, nicht mehr eindeutig auf die l_{ik} , also die Koeffizienten zurückgeführt werden können, die sich aus der nur noch unabhängige Flüsse und Ströme enthaltenden Dissipationsfunktion ergeben: es bleibt eine n-fache Unbestimmtheit zurück. Unter Ausnutzung der n-fachen Unbestimmtheit sind die Gleichungen (20) bis (23) aber wiederum ein mögliches Beziehungssystem zwischen den L_{ik} und den l_{ik} , was für die L_{ik} untereinander den Zusammenhang (24) und (25) ergibt.

Wichtig sind die Umrechnungen von unabhängigen zu abhängigen Koeffizienten insbesondere bei der Frage nach der Gültigkeit der RB. Diese gelten im Schwerpunktssystem, wenn sowohl Flüsse als auch Kräfte voneinander unabhängig sind. Die Gleichungen (20) bis (23) zeigen sofort, daß auch die Koeffizientenmatrix symmetrisch ist, die man aus der abhängige Flüsse und/oder Kräfte enthaltenden Dissipationsfunktion erhält. (24) und (25) sind dann natürlich identisch.

d) Phänomenologische Gleichungen im Gittersystem und die RB

Ob die RB auch bei einer Änderung der Bezugsgeschwindigkeit erhalten bleiben, soll hier nicht allgemein, sondern nur

für den Übergang vom Schwerpunktssystem zum Gittersystem behandelt werden. Es wird sich zeigen, daß man phänomenologische Koeffizienten im Gittersystem so wählen kann, daß für sie die RB gelten, wenn dies für die Koeffizienten im Schwerpunktssystem der Fall ist. Der Beweis der Gültigkeit der RB im Schwerpunktssystem ist bisher allerdings lediglich für fluide Medien (Gase und Flüssigkeiten) geführt worden¹⁵⁾¹²⁾. Es sei hier jedoch angenommen, daß er ebenso für feste Körper, in denen die Gittergeschwindigkeit nur definiert werden kann, möglich ist, wenn der innere Zustand des betrachteten festen Systems lokal vollständig durch die Temperatur T , den Gesamtdruck P (allgemeiner: die Arbeitskoeffizienten) und die Zusammensetzung z (z steht für alle unabhängigen Konzentrationen oder Molbruchteile) festgelegt ist.

Die Gittergeschwindigkeit g ist deshalb eine bei festen Körpern bevorzugte Geschwindigkeit, weil es möglich ist, sie mit Hilfe von sog. inerten Markern, die am Gitter haften, also die Geschwindigkeit des Gitters haben, experimentell zu bestimmen. Sie ist jedoch nicht, wie bereits oben gesagt wurde, auf die Geschwindigkeiten der einzelnen "materiellen Teilchenarten" zurückführbar. Erst unter Hinzunahme der Leerstellen als "nicht-materielle Teilchenart" erhält man für sie $c_g = c_a v_a + c_b v_b + c_l v_l$, wenn man nur den einfachsten Fall, eine Legierung der Metalle a und b , die Leerstellen l enthält, betrachtet.

Die Dissipationsfunktion $\Psi = \sum_{i=1}^n J_i X_i$ im Schwerpunktssystem ist, wenn nicht mechanisches Gleichgewicht herrscht,

von der Dissipationsfunktion $\Psi^E = \sum_{i=1}^n J_i^E \underline{x}_i$ im Gittersystem verschieden. Der Index i bezieht sich in beiden Funktionen nur auf die materiellen Teilchenarten, nicht aber auf die Leerstellen. Die Beziehung zwischen den Strömen $\underline{J}_i$ im Schwerpunktssystem und $\underline{J}_i^E$ im Gittersystem berechnet man mit (1) und der Bedingung (M Molmasse)

$$\sum_i M_i \underline{J}_i = 0 \quad (\text{II}, 27)$$

zu

$$\underline{J}_i = \underline{J}_i^E - \frac{c_i}{\rho} \sum_j M_j \underline{J}_j^E = \sum_j h_{ij} \underline{J}_j^E \quad (\text{II}, 28)$$

mit $h_{ij} = \delta_{ij} - \frac{c_i}{\rho} M_j$, $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$.

Eine umgekehrte Gleichung, die die Gitterströme durch die Schwerpunktsströme ausdrückt, existiert nicht, sie wird aber auch nicht benötigt. Aus den Dissipationsfunktionen Ψ und Ψ^E folgen die phänomenologischen Gleichungen

$$\underline{J}_i = \sum_k L_{ik} \underline{x}_k \quad (\text{II}, 29)$$

und

$$\underline{J}_i^E = \sum_k \gamma_{ik} \underline{x}_k \quad (\text{II}, 30)$$

Setzt man (29) und (30) in (28) ein, dann erhält man

$$\underline{J}_i = \sum_k L_{ik} \underline{x}_k = \sum_j h_{ij} \sum_k \gamma_{jk} \underline{x}_k = \sum_k \sum_j h_{ij} \gamma_{jk} \underline{x}_k$$

$$L_{ik} = \sum_j h_{ij} \gamma_{jk} = \gamma_{ik} - \frac{c_i}{\rho} \sum_j M_j \gamma_{jk}, \quad (\text{II}, 31)$$

weil man die Kräfte als unabhängig annehmen kann. Mit (27) ergibt sich aus (31)

$$0 = \sum_k M_k \gamma_{ik} - \frac{c_i}{\rho} \sum_{k,j} M_k M_j \gamma_{jk}.$$

Wie später gezeigt wird, ist sogar $\sum_k M_k \gamma_{ik} = 0$. Es kann deshalb nicht $\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$ sein, denn wegen (31) wären dann die L_{ik} und die γ_{ik} identisch, was nicht so ist. Der naheliegende Koeffizientensatz γ_{ik} unterliegt also nicht den RB.

Es besteht noch eine andere Möglichkeit, sinnvoll phänomenologische Koeffizienten im Gittersystem zu definieren. Dazu führt man eine neue Dissipationsfunktion $\Psi^G = \sum_{i=1}^J \underline{X}_i^G$ im Gittersystem ein, die man gleich Ψ setzt, was möglich ist, wenn man die neuen Kräfte $\underline{X}_i^G$ aus der Gleichung

$$\Psi^G = \sum_i \underline{J}_i^G \underline{X}_i^G = \sum_i \underline{J}_i \underline{X}_i = \Psi \quad (\text{II}, 32)$$

berechnet. Die neuen Kräfte $\underline{X}_i^G$ lassen sich mit (28) auf die $\underline{X}_i$ zurückführen

$$\begin{aligned} \sum_i \underline{J}_i \underline{X}_i &= \sum_{i,j} h_{ij} \underline{J}_j^G \underline{X}_i = \sum_j \underline{J}_j^G \sum_i h_{ij} \underline{X}_i = \sum_j \underline{J}_j^G \underline{X}_j^G \\ \underline{X}_j^G &= \sum_i h_{ij} \underline{X}_i = \underline{X}_j - \frac{M_j}{\rho} \sum_i c_i \underline{X}_i, \end{aligned} \quad (\text{II}, 33)$$

wenn man beachtet, daß die $\underline{J}_j^G$ voneinander unabhängig sind (s. später). Im Falle mechanischen Gleichgewichts ist $\sum_i c_i \underline{X}_i = 0$ und damit $\underline{X}_j^G = \underline{X}_j$, wie es sein muß. Die phänomenologischen Koeffizienten G_{ik} zu $\Psi = \sum_i \underline{J}_i^G \underline{X}_i^G$, die durch

$$\underline{J}_i^G = \sum_k G_{ik} \underline{X}_k^G \quad (\text{II}, 34)$$

definiert sind, sind mit den L_{ik} wegen (28), (33) und (34):

$$\underline{J}_i = \sum_j h_{ij} \sum_l G_{jl} \sum_k h_{kl} \underline{X}_k = \sum_k \sum_j \sum_l h_{ij} h_{kl} G_{jl} \underline{X}_k = \sum_k L_{ik} \underline{X}_k$$

durch die Gleichung

$$\begin{aligned} L_{ik} &= \sum_j \sum_l h_{ij} h_{kl} G_{jl} \\ &= G_{ik} - \frac{c_i}{\rho} \sum_j M_j G_{jk} - \frac{c_k}{\rho} \sum_l M_l G_{il} + \frac{c_i c_k}{\rho^2} \sum_{i,l} M_j M_l G_{jl} \end{aligned} \quad (\text{II}, 35)$$

verknüpft. Man erkennt an (35) zweierlei:

1. aus $G_{ik} = G_{ki}$ folgt $L_{ik} = L_{ki}$;
2. aus $G_{ik} \neq G_{ki}$ folgt $L_{ik} \neq L_{ki}$.

Das bedeutet, wenn $L_{ik} = L_{ki}$ ist, ist auch $G_{ik} = G_{ki}$: tertium non datur. Die durch (34) eingeführten phänomenologischen Koeffizienten G_{ik} haben also bezüglich der Reziprozität das gleiche Verhalten wie die L_{ik} .

Mit Hilfe der G_{ik} läßt sich der Beweis, daß $\sum_k M_k \gamma_{ik} = 0$

ist, leicht nachtragen, denn die Gleichungen (30), (33) und (34) ergeben

$$\gamma_{ik} = \sum_l h_{kl} G_{il} = G_{ik} - \frac{c_k}{p} \sum_l M_l G_{il}, \quad (\text{II}, 36)$$

was

$$\sum_k M_k \gamma_{ik} = 0 \quad (\text{II}, 37)$$

beinhaltet. Die Gleichung (36) liefert deshalb eine schärfere Aussage über die γ_{ik} als (31), weil (36) gegenüber (31) zusätzlich die Unabhängigkeit der Gitterströme $\underline{J}_i^g$ enthält.

III. Diffusion in Metallen

a) Bilanzgleichungen

Vor der Behandlung der Diffusion in Metallen mit den Mitteln der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse werden in diesem Abschnitt zunächst einmal die Bilanzgleichungen einer Legierung der Metalle a und b, die Leerstellen l und Zwischengitteratome z enthält, aufgestellt.

Die molare Volumenkonzentration aller Gitterplätze c ist in diesem Falle durch

$$c_a^n + c_b^n + c_l^n = c \quad (\text{III},1)$$

gegeben. c_a^n , c_b^n und c_l^n bezeichnen die molaren Volumenkonzentrationen der Atome a und b auf normalen Gitterplätzen und der Leerstellen l^n , das sind normale Gitterplätze, die nicht mit Atomen besetzt sind. Die Gültigkeit der differentiellen Form von (1)

$$\delta c_a^n + \delta c_b^n + \delta c_l^n = \delta c \quad (\text{III},2)$$

ist nicht auf ein bestimmtes Bezugssystem beschränkt, was im weiteren auch für alle mit δ bezeichneten Änderungen gilt.

Das Gleichungssystem (II,6) lautet jetzt:

$$\frac{\partial c_a^n}{\partial t} = -\text{div } c_{a-v_a}^{n v_n} - q(a)$$

$$\frac{\partial c_a^z}{\partial t} = -\text{div } c_{a-v_a}^{z v_z} + q(a)$$

$$\frac{\partial c_b^n}{\partial t} = -\text{div } c_{b-v_b}^{n v_n} - q(b)$$

$$\frac{\partial c_b^z}{\partial t} = -\text{div } c_{b-v_b}^{z v_z} + q(b) \quad (\text{III}, 3)$$

$$\frac{\partial c_l^n}{\partial t} = -\text{div } c_{l-v_l}^{n v_n} + q + q(a) + q(b)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div } c_{\underline{g}} + q.$$

Der Index z bezieht sich auf die Zwischengitterplätze, der Index n , wie schon erklärt, auf die Gitterplätze. Die lokalen Geschwindigkeiten der Atome auf den verschiedenen Plätzen sowie der Leerstellen sind mit $\underline{v}_k$ und dem entsprechenden Index bezeichnet. $q(a)$ und $q(b)$ sind die in der Zeit- und Volumeneinheit gebildeten oder vernichteten Mole von Atomen a und b auf Zwischengitterplätzen, q die von $q(a)$ und $q(b)$ unabhängig gebildeten oder vernichteten Mole von Leerstellen und damit Gitterplätzen. Die Gleichungen (3) enthalten die Tatsache, daß wohl für die Gesamtkonzentrationen der Atome a und b , $c_a = c_a^n + c_a^z$, $c_b = c_b^n + c_b^z$, Erhaltungssätze gelten, nicht aber für die Konzentrationen der Leerstellen und der Gitterplätze. Führt man die Teilchenarten a^n , b^n (a, b auf Gitterplätzen), a^z , b^z (a, b auf Zwischengitterplätzen) und l^n (Leerstellen) ein, dann sind (3) die Bilanzgleichungen für diese Teilchenarten.

Die Produktion von Leerstellen, die durch die Größe q beschrieben wird, vollzieht sich an Gitterstörungen, in der Hauptsache wohl an den Versetzungen. Man kann dies berücksichtigen und damit dem wirklich ablaufenden Prozeß bei der Leerstellen-

produktion besser gerecht werden, wenn man die Umgebung der Störung als neue Phase einführt, die von im ungestörten Gitter verschiedene Teilchenarten enthält. Die verfeinerten Überlegungen ändern allerdings nicht wesentlich die Bilanzgleichungen (3).

Die Größe q steht in enger Beziehung zum KIRKENDALLEffekt 2)3)18). Versteht man unter dem KIRKENDALLEffekt nicht nur die Abstandsänderung von Markern bei der üblichen Versuchsanordnung, sondern die Fähigkeit des Gitters, bei Abweichung von der lokalen Leerstellengleichgewichtskonzentration mit einem Ab- oder Aufbau von Leerstellen und damit Gitterplätzen zu reagieren, dann ist q das quantitative Maß des KIRKENDALLEffektes.

Die Diffusion im Gitter bedingt noch nicht $q \neq 0$, d.h. KIRKENDALLEffekt und Diffusion sind zwei verschiedene Eigenschaften des Gitters. Darum ist auch der Schluß vom Vorhandensein eines KIRKENDALLEffektes ($q \neq 0$) auf den Mechanismus der Diffusion im allgemeinen nicht möglich. Denn selbst bei einem vorwiegenden Ringmechanismus würde man mit verschiedenen Fehlordnungskonzentrationen in den Ausgangsphasen rechnen, die durch das Diffusionsgebiet kontinuierlich ineinander übergehen müssen, so daß im Diffusionsgebiet selbst während der Diffusion lokal Abweichungen von der Gleichgewichtsleerstellenkonzentration eintreten werden, die Anlaß zu einem KIRKENDALLEffekt geben können.

Bei vielen Systemen ist q so groß, daß während der Diffusion lokal Gleichgewicht herrscht, besonders dann, wenn die

auf tretenden Kräfte klein sind. Es sind aber auch Fälle bekannt, wo die Ergiebigkeit der Quellen und Senken der Leerstellen nicht ausreicht, lokales Gleichgewicht aufrecht zu erhalten und sogar Leerstellen zu makroskopischen Löchern koagulieren.

Mit den Gleichungen (2) und (3) erhält man

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \left(c_a^n v_a^n + c_b^n v_b^n + c_l^n v_l^n - c g \right) &= \operatorname{div} \sum_k \left(J_k^{nr} - c g \right) \\ &= \operatorname{div} \sum_k J_k^{ng} = 0 \end{aligned} \quad (\text{III}, 4)$$

Im Falle eindimensionaler Diffusion (wie gut sie bei Festkörpern verwirklicht werden kann, soll hier nicht diskutiert werden) und den üblichen Randbedingungen

$$\lim_{x \rightarrow \pm \infty} \frac{\partial}{\partial x} c_a = 0 \quad ; \quad \lim_{x \rightarrow \pm \infty} \frac{\partial}{\partial x} c_b = 0 \quad , \quad (\text{III}, 5)$$

die beim Experiment dadurch eingehalten werden, daß sich während des Versuchs an den Enden des Versuchspaares die Konzentrationen nicht ändern, heißt das

$$J_a^{ng} + J_b^{ng} + J_l^{ng} = 0 \quad . \quad (\text{III}, 6)$$

Die örtliche Verteilung der Quellen und Senken der Leerstellen bzw. Gitterplätze kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich sein. Wenn inneres Gleichgewicht gewahrt bleiben soll, muß die Verteilung allerdings kontinuierlich und die Zeit für die Erzeugung und Zerstörung der Leerstellen klein sein gegenüber den für die Diffusion charakteristischen Zeiten.

- b) Beziehungen zwischen den partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten D_k und den Tracer-Diffusionskoeffizienten D_k^* 4)5)6)7)

Die phänomenologische Behandlung der Diffusion unter der Voraussetzung, daß jedes Volumenelement der betrachteten Legierung der Metalle a und b durch P, T und z bestimmt ist, erfordert keine Kenntnis des atomaren Aufbaus der beteiligten Phasen und des Mechanismus der Diffusion. Für das Folgende ist es deshalb unwichtig, ob etwa ein Leerstellen- oder Zwischen-gittermechanismus vorliegt.

Ein wichtiger Spezialfall der allgemeinen Diffusion ist die Diffusion von Isotopen, bei der die treibende Kraft bis auf einen unwesentlichen Faktor der Gradient der Isotopenkonzentration ist. Handelt es sich um ein radioaktives Isotop, nennt man diese Diffusion auch Tracer-Diffusion. Um die Information, die man im Tracer-Diffusionskoeffizienten durch das Tracer-Experiment erhält, für die normale Diffusion, bei der keine Isotope beteiligt sind, nutzbar zu machen, ist es nötig, diejenigen dissipativen Effekte, die von der Unterscheidbarkeit der Isotope herrühren, mit in die Dissipationsfunktion aufzunehmen. Beschränkt man sich auf eine Legierung der Metalle a und b, dann hat man die vier Teilchenarten A, B (normale Atome), A^* und B^* zu berücksichtigen, was auf die Dissipationsfunktion

$$\dot{\gamma}^* = \underline{J}_A \underline{X}_A + \underline{J}_A^* \underline{X}_A^* + \underline{J}_B \underline{X}_B + \underline{J}_B^* \underline{X}_B^* \quad (\text{III}, 7)$$

mit den phänomenologischen Ansätzen

$$\begin{aligned}
 \underline{J}_A &= G_{AA} \underline{X}_A + G_{AA} \underline{X}_A^* + G_{AB} \underline{X}_B + G_{AB} \underline{X}_B^* \\
 \underline{J}_A^* &= G_{AA} \underline{X}_A + G_{AA} \underline{X}_A^* + G_{AB} \underline{X}_B + G_{AB} \underline{X}_B^* \\
 \underline{J}_B &= G_{AB} \underline{X}_A + G_{AB} \underline{X}_A^* + G_{BB} \underline{X}_B + G_{BB} \underline{X}_B^* \\
 \underline{J}_B^* &= G_{AB} \underline{X}_A + G_{AB} \underline{X}_A^* + G_{BB} \underline{X}_B + G_{BB} \underline{X}_B^*
 \end{aligned} \tag{III,8}$$

führt. Flüsse und Kräfte sollen sich auf das Gittersystem beziehen, der Index g ist fortgelassen.

Man kann nun das Diffusionsexperiment mit den vier Teilchenarten A , A^* , B und B^* auch so betrachten, als ob die Isotope nicht zu unterscheiden wären. Die Dissipationsfunktion $\Psi \neq \Psi^*$ für die Teilchenarten $a = \{A, A^*\}$ und $b = \{B, B^*\}$ lautet dann

$$\Psi = \underline{J}_a \underline{X}_a + \underline{J}_b \underline{X}_b, \tag{III,9}$$

mit den phänomenologischen Ansätzen

$$\begin{aligned}
 \underline{J}_a &= G_{aa} \underline{X}_a + G_{ab} \underline{X}_b \\
 \underline{J}_b &= G_{ab} \underline{X}_a + G_{bb} \underline{X}_b
 \end{aligned} \tag{III,10}$$

Weil man ebenso umgekehrt in entsprechender Weise einen Teil der normalen Atome sich als Isotop denken kann, ist es möglich, die im allgemeinen getrennt ausgeführte Tracer-Diffusion mit der normalen Diffusion in Beziehung zu setzen. Diese Beziehung ist in dem Zusammenhang der G_{MN} und der G_{ik} unter-

einander enthalten (M und N stehen für A, A*, B, B*, i und k für a und b). Man leitet sie her, indem man berücksichtigt, daß wegen der Eigenschaft der Isotopie

$$\begin{aligned} c_a &= c_A + c_{A^*} \quad ; \quad c_b = c_B + c_{B^*} \\ \underline{J}_a &= \underline{J}_A + \underline{J}_{A^*} \quad ; \quad \underline{J}_b = \underline{J}_B + \underline{J}_{B^*} \\ f_a &= f_A = f_{A^*} \quad ; \quad f_b = f_B = f_{B^*} \end{aligned} \quad (\text{III, 11})$$

(f Aktivitätskoeffizient)

$$\underline{K}_a = \underline{K}_A = \underline{K}_{A^*} \quad ; \quad \underline{K}_b = \underline{K}_B = \underline{K}_{B^*}$$

ist. Das ergibt zusammen mit

$$\underline{X}_K = \underline{K}_K - RT \text{ grad } \ln c_K f_K \quad (\text{III, 12})$$

und

$$\underline{X}_k = \underline{K}_k - RT \text{ grad } \ln c_k f_k \quad (\text{III, 13})$$

$$\begin{aligned} \underline{X}_n &= \underline{K}_n - RT \text{ grad } \ln c_n f_n \\ &= \frac{1}{c_n} \left[c_n \underline{K}_n - RT \frac{1}{f_n} \left(\text{grad } c_n f_n + \text{grad } c_n^* f_n^* \right) \right] \quad (\text{III, 14}) \\ &= \frac{1}{c_n} \left(c_n \underline{X}_n + c_n^* \underline{X}_n^* \right). \end{aligned}$$

Setzt man (14) in (10) ein und beachtet (11) und (8), dann erhält man

$$\begin{aligned} \underline{J}_a &= \frac{c_A}{c_a} G_{aa} \underline{X}_A + \frac{c_{A^*}}{c_a} G_{aa} \underline{X}_{A^*} + \frac{c_B}{c_b} G_{ab} \underline{X}_B + \frac{c_{B^*}}{c_b} G_{ab} \underline{X}_{B^*} \\ &= (G_{AA} + G_{AA^*}) \underline{X}_A + (G_{AA^*} + G_{A^*A^*}) \underline{X}_{A^*} + (G_{AB} + G_{A^*B}) \underline{X}_B \\ &\quad + (G_{AB^*} + G_{A^*B^*}) \underline{X}_{B^*} \end{aligned} \quad (\text{III, 15})$$

$$\begin{aligned} \underline{J}_b &= \frac{c_A}{c_a} G_{ab} \underline{X}_A + \frac{c_{A^*}}{c_a} G_{ab} \underline{X}_{A^*} + \frac{c_B}{c_b} G_{bb} \underline{X}_B + \frac{c_{B^*}}{c_b} G_{bb} \underline{X}_{B^*} \\ &= (G_{AB} + G_{AB^*}) \underline{X}_A + (G_{A^*B} + G_{A^*B^*}) \underline{X}_{A^*} + (G_{BB} + G_{BB^*}) \underline{X}_B \\ &\quad + (G_{BB^*} + G_{B^*B^*}) \underline{X}_{B^*} . \end{aligned} \quad (\text{III}, 16)$$

Der Vergleich innerhalb (15) und (16) führt, weil man die Kräfte als unabhängig annehmen kann, auf

$$\frac{G_{aa}}{c_a} = \frac{G_{AA} + G_{AA^*}}{c_A} = \frac{G_{AA^*} + G_{A^*A^*}}{c_{A^*}} \quad (\text{III}, 17)$$

$$\frac{G_{bb}}{c_b} = \frac{G_{BB} + G_{BB^*}}{c_B} = \frac{G_{BB^*} + G_{B^*B^*}}{c_{B^*}} \quad (\text{III}, 18)$$

$$\frac{G_{ab}}{c_b} = \frac{G_{AB} + G_{A^*B}}{c_B} = \frac{G_{AB^*} + G_{A^*B^*}}{c_{B^*}} \quad (\text{III}, 19)$$

$$\frac{G_{ab}}{c_a} = \frac{G_{AB} + G_{AB^*}}{c_A} = \frac{G_{A^*B} + G_{A^*B^*}}{c_{A^*}} . \quad (\text{III}, 20)$$

Wie die Tracer-Diffusionskoeffizienten mit den phänomenologischen Koeffizienten G_{MN} verknüpft sind, erfährt man aus der Formulierung eines Tracer-Diffusionsexperiments. Als erstes werde der Fall betrachtet, bei dem nur Konzentrationsgradienten von A und seinem Isotop A^* vorliegen. Es ist dann

$$c_a = c_A + c_{A^*} = \text{const, also } f(P, T, c_a) = \text{const}$$

$$\underline{X}_a = 0 \quad \underline{X}_b = 0 \quad \underline{J}_a = 0 \quad \underline{J}_b = 0 \quad (\text{III}, 21)$$

$$\underline{X}_B = 0 \quad \underline{X}_{B^*} = 0 \quad \underline{J}_B = 0 \quad \underline{J}_{B^*} = 0 .$$

Mit $\underline{X}_a = 0$, also $c_A \underline{X}_A + c_{A^*} \underline{X}_{A^*} = 0$, erhält man als Flußgleichungen

$$\underline{J}_A = \left(G_{AA} - \frac{c_A}{c_{A^*}} G_{AA^*} \right) \underline{X}_A \quad (\text{III}, 22)$$

$$\underline{J}_{A^*} = \left(G_{A^*A^*} - \frac{c_{A^*}}{c_A} G_{AA^*} \right) \underline{X}_{A^*} = \left(G_{AA^*} - \frac{c_A}{c_{A^*}} G_{A^*A^*} \right) \underline{X}_A \quad (\text{III}, 23)$$

Wegen $\underline{J}_A + \underline{J}_{A^*} = \underline{J}_A = 0$ ist also

$$G_{AA} - \frac{c_A}{c_{A^*}} G_{A^*A^*} + \left(1 - \frac{c_A}{c_{A^*}} \right) G_{AA^*} = 0, \quad (\text{III}, 24)$$

$$\text{wegen } \underline{J}_B = 0 \quad G_{AB} - \frac{c_A}{c_{A^*}} G_{A^*B} = 0, \quad (\text{III}, 25)$$

$$\text{wegen } \underline{J}_{B^*} = 0 \quad G_{AB^*} - \frac{c_A}{c_{A^*}} G_{A^*B^*} = 0. \quad (\text{III}, 26)$$

Die Gleichung (24) ist mit dem rechten Teil von (17), die Summe von (25) und (26) mit dem rechten Teil von (20) identisch.

Der Tracer-Diffusionskoeffizient D_A^* ist durch

$$\begin{aligned} \underline{J}_A &= \left(G_{AA} - \frac{c_A}{c_{A^*}} G_{AA^*} \right) \underline{X}_A = -RT \left(\frac{G_{AA}}{c_A} - \frac{G_{AA^*}}{c_{A^*}} \right) \text{grad } c_A \\ &= D_A^* \text{grad } c_A \end{aligned} \quad (\text{III}, 27)$$

$$D_A^* = RT \left(\frac{G_{AA}}{c_A} - \frac{G_{AA^*}}{c_{A^*}} \right) \quad (\text{III}, 28)$$

definiert. Aus (23) folgt wegen (24) ebenfalls (28).

Obwohl bei der Tracer-Diffusion Flüsse und Kräfte je linear abhängig sind, können die G_{MM^*} nicht frei gewählt werden, weil die gewonnenen Beziehungen zwischen den G_{MN} auch dann noch

gelten sollen, wenn die lineare Abhängigkeit der Ströme und Kräfte nicht mehr besteht. Analog verläuft die Rechnung zum Tracer-Experiment mit B. Aus den Voraussetzungen

$$c_a = \text{const}, c_b = c_B + c_{B^*} = \text{const} \quad f(P, T, c_a) = \text{const}$$

$$\underline{X}_a = 0 \quad \underline{X}_b = 0 \quad \underline{J}_a = 0 \quad \underline{J}_b = 0 \quad (\text{III}, 29)$$

$$\underline{X}_A = 0 \quad \underline{X}_{A^*} = 0 \quad \underline{J}_A = 0 \quad \underline{J}_{A^*} = 0$$

erhält man die Gleichungen

$$G_{BB} - \frac{c_B}{c_{B^*}} G_{B^*B^*} + \left(1 - \frac{c_B}{c_{B^*}}\right) G_{BB^*} = 0 \quad (\text{III}, 30)$$

$$G_{AB} - \frac{c_B}{c_{B^*}} G_{AB^*} = 0 \quad (\text{III}, 31)$$

$$G_{A^*B} - \frac{c_B}{c_{B^*}} G_{A^*B^*} = 0 \quad (\text{III}, 32)$$

$$D_b^* = RT \left(\frac{G_{BB}}{c_B} - \frac{G_{BB^*}}{c_{B^*}} \right). \quad (\text{III}, 33)$$

(30) entspricht einem Teil von (18), die Summe von (31) und (32) einem Teil von (19). Die Gleichungen (25), (26), (31) und (32) sind voneinander abhängig. Wählt man G_{AB} als unabhängige Größe, dann lassen sich die übrigen Koeffizienten darauf zurückführen:

$$G_{A^*B} = \frac{c_{A^*}}{c_A} G_{AB} \quad (\text{III}, 34)$$

$$G_{AB^*} = \frac{c_{B^*}}{c_B} G_{AB} \quad (\text{III}, 35)$$

$$G_{A^*B^*} = \frac{c_{A^*}}{c_A} \cdot \frac{c_{B^*}}{c_B} G_{AB} \quad (\text{III}, 36)$$

Zwischen den G_{MN} existieren also insgesamt fünf Gleichungen, so daß von den zehn Koeffizienten fünf als unabhängig übrig bleiben, etwa G_{AA} , G_{AA^*} , G_{BB} , G_{BB^*} und G_{AB} .

Die Gleichungen (34) und (35) gestatten noch einige Vereinfachungen der Gleichungen (19) und (20), die Umrechnung der G_{MN} auf die G_{ik} bzw. der D_m^* und der G_{MM^*} auf die G_{mm} wird damit durch

$$\frac{1}{c_a} G_{aa} = \frac{1}{c_A} (G_{AA} + G_{AA^*}) = \frac{D_a^*}{RT} + \left(\frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_{A^*}} \right) G_{AA^*} \quad (\text{III}, 37)$$

$$\frac{1}{c_b} G_{bb} = \frac{1}{c_B} (G_{BB} + G_{BB^*}) = \frac{D_b^*}{RT} + \left(\frac{1}{c_B} + \frac{1}{c_{B^*}} \right) G_{BB^*} \quad (\text{III}, 38)$$

$$\frac{1}{c_a c_b} G_{ab} = \frac{1}{c_A c_B} G_{AB} \quad (\text{III}, 39)$$

vermittelt. Bei einem reinen Metall m hängt G_{MM^*} mit dem sog. Korrelationskoeffizienten⁵⁾¹⁹⁾⁷⁾²⁰⁾, der angebbar ist, in bestimmter Weise zusammen. Bei einer Legierung sind bis heute wegen ihrer Kompliziertheit solche Zusammenhänge nicht aufgezeigt und deshalb entsprechende Rechnungen nicht durchgeführt worden. Die Einführung der G_{MN} und damit der D_m^* ermöglicht daher nur eine ungefähre Kenntnis der G_{mm} durch Nullsetzen der G_{MM^*} .

Zusätzlich zu den in Abschnitt II, b gemachten Einschränkungen seien nun für den Rest des Kapitels III auch alle äußeren Felder gleich Null ($\underline{K}_K=0$) und der Gesamtdruck P konstant

(was unter anderem mechanisches Gleichgewicht bedeutet). Dann ist

$$\underline{X}_k = -RT \text{ grad } \ln c_k f_k \quad (\text{III}, 40)$$

und

$$\sum c_k \underline{X}_k = 0. \quad (\text{III}, 41)$$

Diffusion unter der Kraft $\underline{X}_k = -RT \text{ grad } \ln c_k f_k$ nennt man chemische Diffusion²¹⁾. Die definierenden Gleichungen für die partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten D_a und D_b folgen aus (10), (40) und (41):

$$\begin{aligned} \underline{J}_a &= G_{aa} \underline{X}_a + G_{ab} \underline{X}_b = \left(G_{aa} - \frac{c_a}{c_b} G_{ab} \right) \underline{X}_a \\ &= -RT \left(\frac{G_{aa}}{c_a} - \frac{G_{ab}}{c_b} \right) \left(1 + \frac{d \ln f_a}{d \ln c_a} \right) \text{ grad } c_a \\ &= -D_a \text{ grad } c_a \end{aligned}$$

$$D_a = RT \left(\frac{G_{aa}}{c_a} - \frac{G_{ab}}{c_b} \right) \left(1 + \frac{d \ln f_a}{d \ln c_a} \right), \quad (\text{III}, 42)$$

$$\begin{aligned} \underline{J}_b &= G_{ab} \underline{X}_a + G_{bb} \underline{X}_b = \left(G_{bb} - \frac{c_b}{c_a} G_{ab} \right) \underline{X}_b \\ &= -RT \left(\frac{G_{bb}}{c_b} - \frac{G_{ab}}{c_a} \right) \left(1 + \frac{d \ln f_b}{d \ln c_b} \right) \text{ grad } c_b \\ &= -D_b \text{ grad } c_b \end{aligned}$$

$$D_b = RT \left(\frac{G_{bb}}{c_b} - \frac{G_{ab}}{c_a} \right) \left(1 + \frac{d \ln f_b}{d \ln c_b} \right). \quad (\text{III}, 43)$$

Mit den Tracer-Diffusionskoeffizienten verbinden die D_k die Gleichungen

$$D_a = D_a^* \left(1 + \frac{d \ln f_a}{d \ln c_a} \right) + RT \frac{c_a}{c_A} \left(\frac{G_{AA}^*}{c_A^*} - \frac{G_{AB}}{c_B} \right) \left(1 + \frac{d \ln f_a}{d \ln c_a} \right) \quad (\text{III}, 44)$$

$$D_b = D_b^* \left(1 + \frac{d \ln f_b}{d \ln c_b} \right) + RT \frac{c_b}{c_B} \left(\frac{G_{BB}^*}{c_B^*} - \frac{G_{AB}}{c_A} \right) \left(1 + \frac{d \ln f_b}{d \ln c_b} \right), \quad (\text{III}, 45)$$

in denen allerdings noch die bis heute nicht bestimmbaren phänomenologischen Koeffizienten G_{AA}^* , G_{BB}^* und G_{AB} enthalten sind.

Außer D_a und D_b ist noch eine Kombination von D_a und D_b , der chemische Diffusionskoeffizient D , der Messung zugänglich. Damit befaßt sich der nächste Abschnitt.

c) Chemische Diffusion

Die Bilanzgleichungen (3) für a und b lassen sich mit (42) und (43) schreiben ($c_k = c_k^n + c_k^z$)

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = \text{div} (D_a \text{ grad } c_a - c_a g) \quad (\text{III}, 46)$$

$$\frac{\partial c_b}{\partial t} = \text{div} (D_b \text{ grad } c_b - c_b g) \quad (\text{III}, 47)$$

Um die Gleichungen mathematisch weiter behandeln zu können, muß die Gittergeschwindigkeit g durch die kinetischen und thermodynamischen Größen des Diffusionssystems ausgedrückt werden. Das gelingt unter Zuhilfenahme des Volumens V . Das Volumen V ist als extensive Zustandsgröße eine Funktion von P, T und den

Molzahlen n_a und n_b . Es hängt mit den partiellen Molvolumina $V_k = V_k(P, T, c_a)$ über die Gleichung

$$V = V(P, T, n_a, n_b) = n_a V_a + n_b V_b \quad (\text{III}, 48)$$

zusammen. Deshalb gilt

$$c_a V_a + c_b V_b = 1 . \quad (\text{III}, 49)$$

Das Analogon zur GIBBS-DUHEM-Gleichung ist (bei festem P und T)

$$c_a \delta V_a + c_b \delta V_b = 0 , \quad (\text{III}, 50)$$

womit

$$V_a \delta c_a + V_b \delta c_b = 0 \quad (\text{III}, 51)$$

folgt. Verwendet man für die totale zeitliche Ableitung einer Größe im Gittersystem den Operator $\frac{d}{dt}$, dann läßt sich mit (51), (II, 2) und (II, 7) eine Gleichung für $\text{div } \underline{g}$ gewinnen (diese Gleichung gilt für jede Bezugsgeschwindigkeit $\underline{v}$, man muß dazu nur $\underline{g}$ durch $\underline{v}$ ersetzen und die Ströme mit dem Index v versehen).

$$0 = V_a \frac{dc_a}{dt} + V_b \frac{dc_b}{dt} = -V_a \text{div } \underline{J}_a - V_b \text{div } \underline{J}_b - (c_a V_a + c_b V_b) \text{div } \underline{g} ,$$

also

$$\begin{aligned} -\text{div } \underline{g} &= V_a \text{div } \underline{J}_a + V_b \text{div } \underline{J}_b \\ &= \text{div } (V_a \underline{J}_a + V_b \underline{J}_b) - \underline{J}_a \text{grad } V_a - \underline{J}_b \text{grad } V_b \end{aligned} \quad (\text{III}, 52)$$

und weiter mit (42) und (43)

$$\operatorname{div} \mathbf{G} = \operatorname{div} \left\{ (D_a - D_b) V_a \operatorname{grad} c_a \right\} - \frac{D}{c_b V_b} \operatorname{grad} c_a \operatorname{grad} V_a \quad (\text{III}, 53)$$

mit der Abkürzung

$$D = c_a V_a D_b + c_b V_b D_a \quad (\text{III}, 54)$$

D nennt man den chemischen Diffusionskoeffizienten. Will man $\mathbf{G}$ und D durch die Tracer-Diffusionskoeffizienten und die phänomenologischen Koeffizienten ausdrücken, dann hat man (44) und (45) zu berücksichtigen

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{G} = & \operatorname{div} \left\{ (V_a D_a^* - V_b D_b^*) \left(1 + \frac{d \ln f_a}{d \ln c_a} \right) \operatorname{grad} c_a \right. \\ & + RT \left[\frac{c_a V_a}{c_A} \left(\frac{G_{AA}^*}{c_A^*} - \frac{G_{AB}}{c_B} \right) - \frac{c_b V_b}{c_B} \left(\frac{G_{BB}^*}{c_B^*} - \frac{G_{AB}}{c_A} \right) \right] \left(1 + \frac{d \ln f_a}{d \ln c_a} \right) \operatorname{grad} c_a \left. \right\} \\ & - \frac{D}{c_b V_b} \operatorname{grad} c_a \operatorname{grad} V_a \quad (\text{III}, 55) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} D = & (c_b D_a^* + c_a D_b^*) V_b \left(1 + \frac{d \ln f_a}{d \ln c_a} \right) \\ & + RT c_a c_b \left(\frac{G_{AA}^*}{c_A c_A^*} + \frac{G_{BB}^*}{c_B c_B^*} - \frac{2 G_{AB}}{c_A c_B} \right) V_b \left(1 + \frac{d \ln f_a}{d \ln c_a} \right), \quad (\text{III}, 56) \end{aligned}$$

weil aus der GIBBS-DUHEM-Gleichung

$$c_a \delta \ln c_a f_a + c_b \delta \ln c_b f_b = 0 \quad (\text{III}, 57)$$

und der Gleichung (51) sich ableiten läßt (bei festem P und T kein partielles Differenzialzeichen wegen $f_k = f_k(P, T, c_k)$):

$$v_b \left(1 + \frac{d \ln f_a}{d \ln c_a}\right) = v_a \left(1 + \frac{d \ln f_b}{d \ln c_b}\right). \quad (\text{III}, 58)$$

Die Gleichung (58) zeigt, daß bei der Definition der f_k durch (13) die Aussagen: $f_a = f_b$ und $v_a = v_b$ einander äquivalent sind.

Beschränkt man sich auf die eindimensionale Diffusion mit den Randbedingungen (5), dann lassen sich die Bilanzgleichungen (46) und (47) mit (53) und (54) schreiben

$$\frac{\partial}{\partial t} c_a = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} c_a + c_a \int_{-\infty}^x \frac{D}{c_b v_b} \frac{\partial}{\partial x} c_a \frac{\partial}{\partial x} v_a dx \right) \quad (\text{III}, 59)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} c_b = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} c_b + c_b \int_{-\infty}^x \frac{D}{c_b v_b} \frac{\partial}{\partial x} c_a \frac{\partial}{\partial x} v_a dx \right). \quad (\text{III}, 60)$$

Wegen der Volumenänderung bei der Diffusion gibt es im allgemeinen zwei ausgezeichnete Bezugssysteme, von denen jeweils eins mit dem linken oder rechten Ende der Diffusionsprobe, wo sich wegen der Randbedingungen (5) die Konzentrationen nicht ändern, fest verbunden ist. Als raumfestes System wurde das mit dem linken Ende ($-\infty$) der Diffusionsprobe fest verbundene System gewählt. Das andere System bewegt sich dazu mit einer Geschwindigkeit $\sim \frac{1}{\sqrt{t}}$, wie später gezeigt wird.

Mit dem Konzentrationssprung

$$\left. \begin{array}{lll} c_a = c_a^+ & c_b = c_b^+ & x > x_M \\ c_a = c_a^- & c_b = c_b^- & x < x_M \end{array} \right\} t = 0 \quad (\text{III}, 61)$$

an der Stelle $x = x_M$ als Anfangsbedingung und den Randbedingungen (5) läßt sich aus dem Differentialgleichungssystem (59) und (60) nach SAUER¹³⁾ der chemische Diffusionskoeffizient, falls er nur von der Konzentration abhängt, durch eine erweiterte BOLTZMANN-MATANO-Analyse²²⁾²³⁾ aus der Kenntnis der beiden Konzentrationsprofile $c_a(x,t)$ und $c_b(x,t)$ bestimmen. Ist nämlich D nur eine Funktion der Konzentration (c_a oder c_b), was nach Voraussetzung der Fall ist, dann sind c_a und c_b Funktionen nur der einen Variablen

$$\lambda = \frac{x - x_M}{\sqrt{t}}. \quad (\text{III}, 62)$$

Mit

$$\int_{-\infty}^x \frac{D}{c_b V_b} \frac{\partial}{\partial x} c_a \frac{\partial}{\partial x} V_a dx = \frac{1}{\sqrt{t}} \int_{-\infty}^{\lambda} \frac{D}{c_b V_b} \frac{d}{d\lambda} c_a \frac{d}{d\lambda} V_a d\lambda = -\frac{1}{\sqrt{t}} e(\lambda) \quad (\text{III}, 63)$$

werden so aus (59) und (60) die beiden gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{d}{d\lambda} c_a = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{d}{d\lambda} c_a - c_a e \right) \quad (\text{III}, 64)$$

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{d}{d\lambda} c_b = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{d}{d\lambda} c_b - c_b e \right) \quad (\text{III}, 65)$$

Nach Integration dieser Gleichungen von $\lambda = -\infty$ bis λ unter Beachtung der Randbedingungen bei $\lambda = -\infty$ und von $e(-\infty) = 0$ erhält man, nachdem man $e(\lambda)$ eliminiert hat,

$$2D \left(c_a \frac{d}{d\lambda} c_b - c_b \frac{d}{d\lambda} c_a \right) = c_b \int_{-\infty}^{\lambda} \lambda \frac{d}{d\lambda} c_a d\lambda - c_a \int_{-\infty}^{\lambda} \lambda \frac{d}{d\lambda} c_b d\lambda \quad (\text{III}, 66)$$

woraus die verallgemeinerte MATANO-Bedingung

$$c_b^+ \int_{-\infty}^{\infty} \lambda \frac{d}{d\lambda} c_a d\lambda - c_a^+ \int_{-\infty}^{\infty} \lambda \frac{d}{d\lambda} c_b d\lambda = 0 \quad (\text{III}, 67)$$

folgt. Geht man wieder zum x -Koordinatensystem über und führt noch, um eine symmetrische Form der Gleichungen zu erhalten, den relativen Molenbruch

$$X = \frac{z - z^-}{z^+ - z^-} \quad (\text{III}, 68)$$

mit $z = c_a/\tilde{c}$ und die Gesamtkonzentration aller materiellen Teilchenarten $\tilde{c} = c_a + c_b$ ein, dann ergibt sich schließlich

$$2Dt \tilde{c} \frac{\partial}{\partial x} X = (1-X) \int_{-\infty}^X X \tilde{c} dx + X \int_X^{\infty} (1-X) \tilde{c} dx \quad (\text{III}, 69)$$

und

$$\tilde{c} \cdot x_M(t) = \int_0^{\infty} (1-X) \tilde{c} dx - \int_{-\infty}^0 \{ \tilde{c}^- - \tilde{c}(1-X) \} dx, \quad \tilde{c}^- = \tilde{c}(-\infty) \quad (\text{III}, 70)$$

für den chemischen Diffusionskoeffizienten D und die MATANO-Koordinate $x_M(t)$ in einem beliebigen Bezugssystem. Wie bei der Diffusion ohne Volumenänderung hat die MATANO-Ebene zu allen Zeiten eine feste Koordinate x_M , wenn sich der Koordinatenur-

sprung gegen eine Systembegrenzung nicht bewegt. Im Unterschied zur Diffusion ohne Volumenänderung gibt es aber jetzt zwei ausgezeichnete Koordinatensysteme und damit zwei MATANO-Ebenen, die sich mit der Geschwindigkeit der Systembegrenzungen gegeneinander bewegen und von denen je nach Wahl des Bezugssystems eine zeitunabhängig ist.

Die Geschwindigkeit der Systembegrenzungen gegeneinander ist gerade die Gittergeschwindigkeit $g(\infty, t)$, also, wenn $l(t)$ die Länge der Diffusionsprobe ist und (53) und (63) beachtet werden,

$$\frac{dl(t)}{dt} = g(\infty, t) = \frac{1}{\sqrt{t}} e(\infty) \quad (\text{III}, 71)$$

und

$$\Delta l = 2 e(\infty) \sqrt{t} . \quad (\text{III}, 72)$$

Sind die partiellen Molvolumina V_a und V_b konstant, dann ist $e(\infty) = 0$, und eine Längenänderung der Diffusionsprobe tritt nicht ein.

Es besteht nicht nur formale, sondern auch inhaltliche Gleichheit mit den Differentialgleichungen von SAUER¹³⁾, was notwendig aus der Unabhängigkeit der $c_k(x, t)$ bei festem t vom gewählten Bezugssystem folgt, aber ebenso aus der Identität des hier eingeführten chemischen Diffusionskoeffizienten D und des durch SAUER definierten Diffusionskoeffizienten D^s sich ergibt (Index s bezieht sich auf das Schwerpunkssystem). Mit den Definitionsgleichungen der partiellen Diffusionskoeffizienten D_k^s

$$\underline{J}_k^s = -D_k^s \text{grad } c_k \quad (\text{III}, 73)$$

und den Gleichungen¹³⁾

$$D^S = \rho \frac{V_a}{M_a} D_b^S = \rho \frac{V_b}{M_b} D_a^S \quad (\text{III}, 74)$$

sowie (II, 28) erhält man

$$D_i^S \text{grad } c_i = D_i \text{grad } c_i - \frac{c_i}{\rho} \sum_j M_j D_j \text{grad } c_j \quad (\text{III}, 75)$$

und daraus mit (51)

$$D^S = c_a V_a D_b + c_b V_b D_a = D. \quad (\text{III}, 76)$$

Die Gleichung (76) wurde in einer vor kurzem erschienenen Arbeit auch hergeleitet²⁴⁾.

Die Gleichung (52) läßt eine anschauliche Interpretation zu, wenn man die Bilanz der Größe $\bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{1}{c}$, n Molzahl der Gitterplätze, im Gittersystem aufstellt. Dazu wird zunächst allgemeiner die Bilanz einer auf die Molzahl von Gitterplätzen bezogenen Zustandsfunktion im Gittersystem

$$\bar{Z} = \frac{Z_V}{c} \quad (\text{III}, 77)$$

hergeleitet (nicht zu verwechseln mit $\bar{Z} = \frac{Z_V}{\bar{c}}$). Nach Gleichung (II, 7) gilt für die Dichte einer extensiven Zustandsfunktion Z im Gittersystem

$$\frac{d}{dt} Z_V = -\text{div } \underline{J}_Z^r + g \text{grad } Z_V + q(Z). \quad (\text{III}, 78)$$

Die entsprechende Gleichung für $\bar{Z}$ erhält man hieraus, wenn man

(77) und die für $Z_V = c$ umgeschriebene Gleichung (78)

$$c \frac{d}{dt} c = -c \operatorname{div} \underline{g} + q \quad (\text{III}, 79)$$

berücksichtigt:

$$c \frac{d}{dt} \bar{Z} = -\operatorname{div} (\underline{J}_V^R - c \bar{Z} \underline{g}) + q(Z) - \bar{Z} q . \quad (\text{III}, 80)$$

Der Spezialfall $\bar{Z} = \bar{V}$

$$c \frac{d}{dt} \bar{V} = -\operatorname{div} (\underline{J}_V^R - \underline{g}) + q(V) - \bar{V} q \quad (\text{III}, 81)$$

ist die gewünschte allgemeine Bilanz von $\bar{V}$ im Gittersystem. Sie enthält noch die Beziehung

$$\operatorname{div} \underline{J}_V^R = q(V) , \quad (\text{III}, 82)$$

weil $\bar{V} = \frac{1}{c}$ und deshalb $c \frac{d}{dt} \bar{V} = -\frac{1}{c} \frac{d}{dt} c$ ist.

Um die spezielle Volumenbilanz abzuleiten, geht man von der Gleichung

$$\bar{V} = x_a V_a + x_b V_b , \quad x_k = \frac{c_k}{c} (= \bar{c}_k) \quad (\text{III}, 83)$$

aus, die für die zeitliche Ableitung von $\bar{V}$ im Gittersystem die Beziehung

$$c \frac{d}{dt} \bar{V} = V_a c \frac{dx_a}{dt} + V_b c \frac{dx_b}{dt} \quad (\text{III}, 84)$$

liefert. Setzt man $x_k = \bar{Z}$, dann bekommt man wegen (80)

$$\frac{dx_k}{dt} = -\operatorname{div} \underline{J}_k - x_k q \quad (\text{III}, 85)$$

und für die Volumenbilanz also

$$c \frac{d}{dt} \bar{V} = -\operatorname{div}(V_a \underline{J}_a + V_b \underline{J}_b) + \underline{J}_a \operatorname{grad} V_a + \underline{J}_b \operatorname{grad} V_b - \bar{V} q. \quad (\text{III}, 86)$$

Der Vergleich mit (81) ergibt

$$\underline{J}_V^r - \underline{g} = \underline{J}_V = V_a \underline{J}_a + V_b \underline{J}_b \quad (\text{III}, 87)$$

$$q(V) = \underline{J}_a \operatorname{grad} V_a + \underline{J}_b \operatorname{grad} V_b. \quad (\text{III}, 88)$$

Die beiden Terme, aus denen sich die Gittergeschwindigkeit nach (52) zusammensetzt, erhalten also eine einfache Bedeutung. Im Falle eindimensionaler Diffusion mit den Randbedingungen (5) ist der erste Term die negative Volumengeschwindigkeit im Gittersystem, der zweite die Volumengeschwindigkeit im mit der linken Systembegrenzung fest verbundenen System, die verschwindet, wenn V_a konstant ist.

IV. Diffusion in Ionenkristallen

Im Unterschied zu Metallen, die man so behandeln kann, als ob sie aus neutralen Atomen aufgebaut wären, hat man es bei Ionenkristallen mit geladenen Ionen zu tun. Bei der Bewegung der Ionen treten deshalb Verschiebungen und Trennungen von Ladungen ein, die den Aufbau eines inneren elektrischen Feldes bewirken, dem das sog. Diffusionspotential φ_D entspricht. Das hat zur Folge, daß die Beziehungen zwischen den partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten D_k und den Tracer-Diffusionskoeffizienten D_k^* wesentlich komplizierter werden als bei Metallen.

Die allgemeinen Voraussetzungen des Abschnitts II,b gelten wieder für das ganze Kapitel IV, sie werden jedoch zum Teil schrittweise verschärft. Als spezielle Voraussetzung wird angenommen, daß die Ladungszustände der Ionen fixiert sind, im Unterschied etwa zum Fe_3O_4 , bei dem der Übergang eines Elektrons vom zwei- zum dreiwertigen Eisenion, das auf Oktaederplätzen im Spinellgitter sitzt, leicht möglich ist. Diese Voraussetzung wurde im Hinblick auf das Experiment am Mischkristall KCl-RbCl eingeführt, bei dem nur einwertige Ionen auftreten.

Das Analogon zur Legierung der Metalle a und b ist der Ionenmischkristall, der drei Ionenarten enthält, die nicht alle Ladungen gleichen Vorzeichens tragen können. In dieser Arbeit sind, wie schon erwähnt, zwei als Kationen gewählt, nämlich Kalium (=a) und Rubidium (=b), zu denen das Anion Chlor (=c) hinzukommt (aus dem Zusammenhang ist immer ersichtlich, ob c für

das Anion Chlor oder die molare Volumenkonzentration aller Gitterplätze steht). Treten Kationen und Anion zugleich mit ihren Isotopen im Mischkristall auf, dann sind A, B und C und A*, B* und C* die Bezeichnungen für die Teilchenarten.

a) Bilanzgleichungen

Betrachtet man wie in Abschnitt III,a den Mischkristall KCl-RbCl und vernachlässigt die Konzentrationen der Atome auf Zwischengitterplätzen, dann hat man mit c als molarer Volumenkonzentration aller Gitterplätze

$$c_a + c_b + c_c + c_{lK} + c_{lA} = c, \quad (IV,1)$$

wobei mit c_a , c_b , c_c , c_{lK} und c_{lA} die molaren Volumenkonzentrationen der Kalium-, Rubidium- und Chlorionen sowie der Leerstellen im Kationen- bzw. Anionenteilgitter bezeichnet sind. Für die beiden Teilgitter gilt

$$c_a + c_b + c_{lK} = c_K = \frac{c}{2} \quad (IV,2)$$

$$c_c + c_{lA} = c_A = \frac{c}{2}, \quad (IV,3)$$

weil die Zahl der Plätze in den beiden Teilgittern (Konzentration c_K und c_A) gleich ist, wenn von allzu starker Störung der kristallinen Ordnung abgesehen wird.

Die Bilanzgleichungen (II,6) sind im Kationenteilgitter

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = -\operatorname{div} c_a v_a, \quad \frac{\partial c_b}{\partial t} = -\operatorname{div} c_b v_b \quad (IV,4)$$

$$\frac{\partial c_{lK}}{\partial t} = -\operatorname{div} c_{lK} v_{lK} + \frac{1}{2} q (l_K), \quad \frac{\partial c_K}{\partial t} = -\operatorname{div} c_K v + \frac{1}{2} q (l_K)$$

und im Anionenteilgitter

$$\frac{\partial c_c}{\partial t} = -\operatorname{div} c_c \underline{v}_c \quad (\text{IV},5)$$

$$\frac{\partial c_{1A}}{\partial t} = -\operatorname{div} c_{1A} \underline{v}_{1A} + \frac{1}{2} q (1_A) \quad , \quad \frac{\partial c_A}{\partial t} = -\operatorname{div} c_A \underline{g} + \frac{1}{2} q (1_A)$$

zu formulieren. Mit $\underline{v}_i$ sei die Geschwindigkeit der Teilchenart i, mit $\frac{1}{2} q (1_K)$ und $\frac{1}{2} q (1_A)$ die Leerstellenproduktion im Kationen- und Anionenteilgitter bezeichnet. Wegen $c_K = c_A = \frac{c}{2}$ ist

$$q(1_K) = q(1_A) = q \quad (\text{IV},6)$$

mit q als gesamter Leerstellenproduktion.

Für den eindimensionalen Fall mit den Randbedingungen

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{\partial}{\partial x} c_a = 0 \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{\partial}{\partial x} c_b = 0 \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{\partial}{\partial x} c_c = 0 \quad (\text{IV},7)$$

leitet man aus (2) bis (5) leicht ab (Größen ohne oberen Index beziehen sich außer im Kapitel II auf das Gittersystem):

$$J_a + J_b + J_{1K} = 0 \quad (\text{IV},8)$$

$$J_c + J_{1A} = 0 \quad (\text{IV},9)$$

also

$$J_{1A} - J_{1K} = J_a + J_b - J_c \quad (\text{IV},10)$$

Da nur einwertige Ionen vorliegen und die Elektroneutralitätsbedingung, wenn man von Ladungen der Leerstellen absehen kann,

$$c_a + c_b = c_c \quad (\text{IV}, 11)$$

lautet, muß

$$c_{1K} = c_{1A} = c_1 \quad (\text{IV}, 12)$$

sein. Die Elektroneutralitätsbedingung ist sicherlich eine gute Näherung. Nimmt man aber auch

$$\delta c_a + \delta c_b = \delta c_c \quad \text{oder} \quad \delta c_{1K} = \delta c_{1A} \quad (\text{IV}, 13)$$

an, dann folgt zusammen mit (11) und den Bilanzgleichungen (4) und (5)

$$J_a + J_b - J_c = 0 = J_{1A} - J_{1K}, \quad (\text{IV}, 14)$$

was nur im Fall reiner Diffusion richtig ist. Denn beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes $E = -\frac{\partial}{\partial x} \varphi$ gilt für die elektrische Stromdichte I (s. Abschnitt b)

$$I = F(J_a + J_b - J_c), \quad F = \text{Faraday'sche Zahl}, \quad (\text{IV}, 15)$$

falls die Leerstellen keine Ladungen tragen. Für die Ableitung der Phänomene, die von äußeren elektrischen Feldern hervorgerufen sind, und nur für diese ist die Gleichung (13) also nicht brauchbar. Richtig sind die aus (13) sich ergebenden Aussagen für die reine Diffusion, so

$$J_{1K} = J_{1A} = J_1 \quad (\text{IV}, 16)$$

und

$$v_{1K} = v_{1A} = v_1 \quad (\text{IV}, 17)$$

Geht man ausnahmsweise einmal von der Dissipationsfunktion für alle Teilchenarten, einschließlich Leerstellen, aus

$$\Psi = J_a X_a + J_b X_b + J_c X_c + J_{1K} X_{1K} + J_{1A} X_{1A} \quad (\text{IV}, 18)$$

mit den Kräften für die reine Diffusion (s. Gl. (36))

$$X_i = -\frac{\partial}{\partial x} \mu_i - z_i F \frac{\partial}{\partial x} \varphi_D \quad (\text{IV}, 19)$$

(z_i ist die elektrochemische Wertigkeit der geladenen Teilchenart i), dann enthält im Falle inneren Gleichgewichtes wegen (16) und der Gleichgewichtsbedingung

$$X_{1K} + X_{1A} = -\frac{\partial}{\partial x} (\mu_{1K} + \mu_{1A}) = 0 \quad (\text{IV}, 20)$$

die Dissipationsfunktion

$$\Psi = J_a X_a + J_b X_b + J_c X_c \quad (\text{IV}, 21)$$

keine Leerstellenglieder, wie es nach Abschnitt II, d sein muß. Die Gleichgewichtsbedingung (20) erhält man mit der Differentialbeziehung $\delta c_{1K} = \delta c_{1A}$, die nach dem Vorhergehenden nur für die reine Diffusion gilt. Weil eine der Gleichung (20) entsprechende Bedingung für lokales inneres Gleichgewicht bei der Diffusion in einem elektrischen Felde noch nicht bekannt ist, konnte für diesen allgemeineren Fall die Äquivalenz von (18) und (21) (jetzt mit $X_i = -\frac{\partial}{\partial x} \mu_i - z_i F \frac{\partial}{\partial x} (\varphi_D + \varphi)$) nicht gezeigt werden.

b) Beziehungen zwischen den partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten D_k und den Tracer-Diffusionskoeffizienten D_k^*

Die Beziehungen zwischen den G_{MN} und den G_{ik} werden wie bei Metallen hergeleitet, so daß hier sowohl auf eine detaillierte Rechnung als auch auf die Erklärung von Symbolen verzichtet werden kann.

Die Dissipationsfunktionen

$$\Psi^* = \underline{J}_A \underline{X}_A + \underline{J}_A^* \underline{X}_{A^*} + \underline{J}_B \underline{X}_B + \underline{J}_B^* \underline{X}_{B^*} + \underline{J}_C \underline{X}_C + \underline{J}_C^* \underline{X}_{C^*} \quad (\text{IV}, 22)$$

und

$$\Psi = \underline{J}_a \underline{X}_a + \underline{J}_b \underline{X}_b + \underline{J}_c \underline{X}_c \quad (\text{IV}, 23)$$

sind jedoch um zwei bzw. ein Glied reicher als die entsprechenden Funktionen bei Metallen und ergeben deshalb kompliziertere phänomenologische Ansätze:

$$\begin{aligned} \underline{J}_A &= G_{AA} \underline{X}_A + G_{AA^*} \underline{X}_{A^*} + G_{AB} \underline{X}_B + G_{AB^*} \underline{X}_{B^*} + G_{AC} \underline{X}_C + G_{AC^*} \underline{X}_{C^*} \\ \underline{J}_{A^*} &= G_{AA^*} \underline{X}_A + G_{AA} \underline{X}_{A^*} + G_{A^*B} \underline{X}_B + G_{A^*B^*} \underline{X}_{B^*} + G_{A^*C} \underline{X}_C + G_{A^*C^*} \underline{X}_{C^*} \\ \underline{J}_B &= G_{AB} \underline{X}_A + G_{A^*B} \underline{X}_{A^*} + G_{BB} \underline{X}_B + G_{BB^*} \underline{X}_{B^*} + G_{BC} \underline{X}_C + G_{BC^*} \underline{X}_{C^*} \\ \underline{J}_{B^*} &= G_{AB^*} \underline{X}_A + G_{A^*B^*} \underline{X}_{A^*} + G_{BB^*} \underline{X}_B + G_{B^*B} \underline{X}_{B^*} + G_{B^*C} \underline{X}_C + G_{B^*C^*} \underline{X}_{C^*} \\ \underline{J}_C &= G_{AC} \underline{X}_A + G_{A^*C} \underline{X}_{A^*} + G_{BC} \underline{X}_B + G_{B^*C} \underline{X}_{B^*} + G_{CC} \underline{X}_C + G_{CC^*} \underline{X}_{C^*} \\ \underline{J}_{C^*} &= G_{AC^*} \underline{X}_A + G_{A^*C^*} \underline{X}_{A^*} + G_{BC^*} \underline{X}_B + G_{B^*C^*} \underline{X}_{B^*} + G_{CC^*} \underline{X}_C + G_{C^*C} \underline{X}_{C^*} \end{aligned} \quad (\text{IV}, 24)$$

und

$$\begin{aligned} J_a &= G_{aa} \underline{X}_a + G_{ab} \underline{X}_b + G_{ac} \underline{X}_c \\ J_b &= G_{ab} \underline{X}_a + G_{bb} \underline{X}_b + G_{bc} \underline{X}_c \\ J_c &= G_{ac} \underline{X}_a + G_{bc} \underline{X}_b + G_{cc} \underline{X}_c, \end{aligned} \quad (\text{IV}, 25)$$

die nach kurzer Rechnung auf die Gleichungen

$$\frac{G_{aa}}{c_a} = \frac{G_{AA} + G_{AA^*}}{c_A} = \frac{D_a^*}{RT} + \left(\frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_{A^*}} \right) G_{AA^*} \quad (\text{IV}, 26)$$

$$\frac{G_{bb}}{c_b} = \frac{G_{BB} + G_{BB^*}}{c_B} = \frac{D_b^*}{RT} + \left(\frac{1}{c_B} + \frac{1}{c_{B^*}} \right) G_{BB^*} \quad (\text{IV}, 27)$$

$$\frac{G_{cc}}{c_c} = \frac{G_{CC} + G_{CC^*}}{c_C} = \frac{D_c^*}{RT} + \left(\frac{1}{c_C} + \frac{1}{c_{C^*}} \right) G_{CC^*} \quad (\text{IV}, 28)$$

$$\frac{G_{ab}}{c_a c_b} = \frac{G_{AB}}{c_A c_B} \quad (\text{IV}, 29)$$

$$\frac{G_{ac}}{c_a c_c} = \frac{G_{AC}}{c_A c_C} \quad (\text{IV}, 30)$$

$$\frac{G_{bc}}{c_b c_c} = \frac{G_{BC}}{c_B c_C} \quad (\text{IV}, 31)$$

führen, wenn man schon die Ergebnisse, die die Behandlung der Tracer-Diffusion liefert, nämlich

$$\begin{aligned} G_{A^*B} &= \frac{c_{A^*}}{c_A} G_{AB} & G_{AB^*} &= \frac{c_{B^*}}{c_B} G_{AB} & G_{A^*B^*} &= \frac{c_{A^*}}{c_A} \frac{c_{B^*}}{c_B} G_{AB} \\ G_{A^*C} &= \frac{c_{A^*}}{c_A} G_{AC} & G_{AC^*} &= \frac{c_{C^*}}{c_C} G_{AC} & G_{A^*C^*} &= \frac{c_{A^*}}{c_A} \frac{c_{C^*}}{c_C} G_{AC} \\ G_{B^*C} &= \frac{c_{B^*}}{c_B} G_{BC} & G_{BC^*} &= \frac{c_{C^*}}{c_C} G_{BC} & G_{B^*C^*} &= \frac{c_{B^*}}{c_B} \frac{c_{C^*}}{c_C} G_{BC} \end{aligned} \quad (\text{IV}, 32)$$

und

$$\begin{aligned} D_a^* &= RT \left(\frac{G_{AA}}{c_A} - \frac{G_{AA}^*}{c_{A^*}} \right) \\ D_b^* &= RT \left(\frac{G_{BB}}{c_B} - \frac{G_{BB}^*}{c_{B^*}} \right) \\ D_c^* &= RT \left(\frac{G_{CC}}{c_C} - \frac{G_{CC}^*}{c_{C^*}} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV}, 33)$$

mit berücksichtigt hat.

Sind bis auf das elektrische Feld $\underline{E} = -\text{grad } \varphi$ alle äußeren Felder null und ist zusätzlich zu den in Abschnitt II, b gemachten Annahmen der Gesamtdruck P konstant, dann ist $\sum_i c_i \underline{X}_i = 0$ und die generalisierte Kraft hat unabhängig von der Bezugsgeschwindigkeit die Gestalt

$$\underline{X}_k = -\text{grad } \mu_k - z_k F \text{grad } (\varphi_D + \varphi) = -\text{grad } \eta_k, \quad (\text{IV}, 34)$$

ist also gleich dem negativen Gradienten des elektrochemischen Potentials η_k . Bei reiner Elektrizitätsleitung entfällt der Term $\text{grad } \mu_k$

$$\underline{X}_k = -z_k F \text{grad } \varphi = z_k F \underline{E}, \quad (\text{IV}, 35)$$

bei reiner Diffusion ist

$$\underline{X}_k = -\text{grad } \mu_k - z_k F \text{grad } \varphi_D. \quad (\text{IV}, 36)$$

Um die Flußgleichungen (25) mit der in Gl. (34) formulierten Kraft übersichtlicher schreiben zu können, ist es zweckmä-

Sig, den Begriff der Leitfähigkeit und den der Überföhrungs-
zahl einzuföhren. Vorweg muß dazu gesagt werden, daß man unter
der partiellen elektrischen Stromdichte $\underline{I}_i$ der geladenen Teil-
chenart i die Größe

$$\underline{I}_i = z_i F \underline{J}_i = z_i F (\underline{J}_i^r - c_i \underline{g}) \quad (\text{IV},37)$$

versteht, die mit der gesamten elektrischen Stromdichte $\underline{I}$ in
dem Zusammenhang

$$\underline{I} = \sum_i \underline{I}_i = F \sum_i z_i \underline{J}_i = F \sum_i z_i \underline{J}_i^r \quad (\text{IV},38)$$

steht. Wegen der Elektroneutralitätsbedingung $\sum_i z_i c_i = 0$ ist
 $\underline{I}$ unabhängig von der Bezugsgeschwindigkeit.

Der Bruchteil des von der geladenen Teilchenart i bei rei-
ner Elektrizitätsleitung transportierten Stromes heißt Überföh-
rungszahl t_i von i ,

$$t_i = \frac{\underline{I}_i}{\underline{I}}, \quad (\text{IV},39)$$

der Proportionalitätsfaktor

$$\underline{I} = \kappa \underline{E}, \quad (\text{IV},40)$$

die spezifische elektrische Leitfähigkeit, die wie die Überföh-
rungszahlen t_i von der Zusammensetzung z und, bei variablem P
und T , auch von P und T abhängt. Sie ist, im Gegensatz zu den
 t_i , wegen (38) von der Bezugsgeschwindigkeit nicht abhängig.

Die Zurückföhrung der spezifischen elektrischen Leitfähig-

keit und der Überföhrungszahlen auf die phänomenologischen Koeffizienten der Gleichung (II,34) läßt sich leicht durchführen. Denn es ist mit (35)

$$\frac{1}{z_i F} \underline{I}_i = \underline{J}_i = F \sum_k z_k G_{ik} \underline{E} \quad (\text{IV},41)$$

und

$$\underline{I} = F^2 \sum_{i,k} z_i z_k G_{ik} \underline{E}, \quad (\text{IV},42)$$

so daß sich

$$\kappa = F^2 \sum_{i,k} z_i z_k G_{ik} \quad (\text{IV},43)$$

und

$$t_i = \frac{z_i \sum_k z_k G_{ik}}{\sum_{i,k} z_i z_k G_{ik}} \quad (\text{IV},44)$$

ergibt. Der Zusammenhang des Diffusionspotentials φ_D mit den Überföhrungszahlen und den Gradienten des chemischen Potentials der Teilchenart k ergibt sich, wenn man in Gleichung (II,34) die Gleichung (36) einsetzt und beachtet, daß bei reiner Diffusion $\sum z_i \underline{J}_i = 0$ ist (s. Gl. (14)):

$$-F \text{grad } \varphi_D = \frac{\sum_{i,k} z_i G_{ik} \text{grad } \mu_k}{\sum_{i,k} z_i z_k G_{ik}} = \sum_k \frac{t_k}{z_k} \text{grad } \mu_k. \quad (\text{IV},45)$$

Liegen die drei Ionenarten a , b und c mit $z_a = 1$, $z_b = 1$

und $z_c = -1$ vor, dann vereinfachen sich die Gleichungen (43), (44) und (45) zu

$$\kappa = F^2 (G_{aa} + G_{bb} + G_{cc} + 2 G_{ab} - 2 G_{ac} - 2 G_{bc}) \quad (\text{IV}, 46)$$

$$t_a = \frac{F^2}{\kappa} (G_{aa} + G_{ab} - G_{ac})$$

$$t_b = \frac{F^2}{\kappa} (G_{ab} + G_{bb} - G_{bc}) \quad (\text{IV}, 47)$$

$$t_c = \frac{F^2}{\kappa} (G_{cc} - G_{ac} - G_{bc})$$

$$-F \text{grad } \varphi_D = t_a \text{grad } \mu_a + t_b \text{grad } \mu_b - t_c \text{grad } \mu_c$$

oder (IV, 48)

$$0 = t_a \text{grad } \eta_a + t_b \text{grad } \eta_b - t_c \text{grad } \eta_c .$$

Die Gleichungen (47) führen zusammen mit den Gleichungen (26), (27) und (28) unter der Voraussetzung, daß von den G_{ik} nur die $G_{ii} \neq 0$ und gleich $c_i D_i^* / RT$ sind, auf die NERNST-EINSTEIN-Gleichung

$$\frac{\kappa_i}{D_i^*} = \frac{c_i F^2}{RT} , \quad (\text{IV}, 49)$$

wobei $\kappa_i = t_i \kappa$ die Teilleitfähigkeit der Teilchenart i ist.

Wegen der Elektroneutralitätsbedingung (11) handelt es sich beim Mischkristall $KCl-RbCl$ trotz der drei Teilchenarten um eine binäre Mischphase, deren innerer Zustand lokal durch P , T und etwa c_a bestimmt ist. Diesen Sachverhalt kann man in

der Gleichung

$$c_a K + c_b Rb + c_c Cl = K_{c_a} Rb_{c_b} Cl_{c_c} = c_a KCl + c_b RbCl \quad (IV,50)$$

zum Ausdruck bringen.

Bei Wahl von KCl und RbCl als Komponenten des Systems lautet die GIBBS-DUHEM-Gleichung

$$c_a \delta \mu_{ac} + c_b \delta \mu_{bc} = 0, \quad (IV,51)$$

die wegen

$$K + Cl = KCl, \quad Rb + Cl = RbCl \quad (IV,52)$$

und den daraus folgenden Gleichungen

$$\mu_a + \mu_c = \mu_{ac}, \quad \mu_b + \mu_c = \mu_{bc} \quad (IV,53)$$

mit der GIBBS-DUHEM-Gleichung für die Teilchenarten K, Rb und Cl

$$c_a \delta \mu_a + c_b \delta \mu_b + c_c \delta \mu_c = 0 \quad (IV,54)$$

äquivalent ist. Schreibt man in (53) und (54) statt der chemischen die elektrochemischen Potentiale η_K , was erlaubt ist, da (11) gilt,

$$\eta_a + \eta_c = \mu_{ac}, \quad \eta_b + \eta_c = \mu_{bc} \quad (IV,55)$$

und

$$\delta \eta_c = -\frac{c_a}{c_c} \delta \eta_a - \frac{c_b}{c_c} \delta \eta_b, \quad (IV,56)$$

dann erhält man aus diesen Gleichungen zunächst

$$\frac{c_b}{c_c}(\delta\eta_a - \delta\eta_b) = \delta\mu_{ac} \quad \frac{c_a}{c_c}(\delta\eta_b - \delta\eta_a) = \delta\mu_{bc} \quad (\text{IV}, 57)$$

und nach entsprechender Kombination mit (48) schließlich

$$\left(t_a + \frac{c_a}{c_c} t_c\right) \text{grad } \eta_a + \left(t_b + \frac{c_b}{c_c} t_c\right) \text{grad } \eta_b = 0 \quad (\text{IV}, 58)$$

sowie

$$\begin{aligned} \frac{1}{t_b + (c_b/c_c)t_c} \text{grad } \eta_a &= \frac{c_c}{c_b} \text{grad } \mu_{ac} \\ \frac{1}{t_a + (c_a/c_c)t_c} \text{grad } \eta_b &= \frac{c_c}{c_a} \text{grad } \mu_{bc} \end{aligned} \quad (\text{IV}, 59)$$

Die Gleichungen (58) und (59) gelten korrekt nur für die reine Diffusion ($\varphi=0$). In diesem Falle ergibt sich mit ihnen und (56) aus den phänomenologischen Ansätzen (25)

$$\begin{aligned} J_a &= -RT \left\{ \left(\frac{G_{aa}}{c_a} - \frac{G_{ab}}{c_b} \right) + \left(\frac{t_b}{c_b} - \frac{t_a}{c_a} \right) t_a \frac{\kappa}{F^2} \right\} \left(1 + \frac{d \ln f_{ac}}{d \ln c_a} \right) \text{grad } c_a \\ &= -D_a \text{grad } c_a \end{aligned} \quad (\text{IV}, 60)$$

$$D_a = RT \left\{ \left(\frac{G_{aa}}{c_a} - \frac{G_{ab}}{c_b} \right) + \left(\frac{t_b}{c_b} - \frac{t_a}{c_a} \right) t_a \frac{\kappa}{F^2} \right\} \left(1 + \frac{d \ln f_{ac}}{d \ln c_a} \right) \quad (\text{IV}, 61)$$

$$\begin{aligned} J_b &= -RT \left\{ \left(\frac{G_{bb}}{c_b} - \frac{G_{ab}}{c_a} \right) + \left(\frac{t_a}{c_a} - \frac{t_b}{c_b} \right) t_b \frac{\kappa}{F^2} \right\} \left(1 + \frac{d \ln f_{bc}}{d \ln c_b} \right) \text{grad } c_b \\ &= -D_b \text{grad } c_b \end{aligned} \quad (\text{IV}, 62)$$

$$D_b = RT \left\{ \left(\frac{G_{bb}}{c_b} - \frac{G_{ab}}{c_a} \right) + \left(\frac{t_a}{c_a} - \frac{t_b}{c_b} \right) t_b \frac{\kappa}{F^2} \right\} \left(1 + \frac{d \ln f_{bc}}{d \ln c_b} \right) \quad (\text{IV}, 63)$$

Die Beziehungen der durch (60) und (62) definierten partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten mit den Tracer-Diffusionskoeffizienten ergeben sich aus den Gleichungen (61), (63), (26) und (27).

c) Chemische Diffusion

Die Wahl der Komponenten KCl und RbCl zur Beschreibung des Systems KCl-RbCl hat erstens den Vorteil, daß alle thermodynamischen Größen, die sich auf diese Komponenten beziehen, meßbar sind, und zweitens, daß die chemische Diffusion genau so wie für Metalle (Abschnitt III,c) behandelt werden kann. Aus (51) folgt nämlich

$$c_a V_{ac} + c_b V_{bc} = 1 . \quad (\text{IV},64)$$

Damit läßt sich die Gittergeschwindigkeit g , die in den Bilanzgleichungen

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = \text{div}(D_a \text{ grad } c_a - c_a g) \quad (\text{IV},65)$$

$$\frac{\partial c_b}{\partial t} = \text{div}(D_b \text{ grad } c_b - c_b g) \quad (\text{IV},66)$$

auftritt, durch

$$\begin{aligned} -\text{div } g &= \text{div}(V_{ac} \underline{J}_a + V_{bc} \underline{J}_b) - \underline{J}_a \text{ grad } V_{ac} - \underline{J}_b \text{ grad } V_{bc} \\ &= \text{div}\left\{(D_a - D_b) V_{ac} \text{ grad } c_a\right\} - \frac{D}{c_b V_{bc}} \text{ grad } c_a \text{ grad } V_{ac} \end{aligned} \quad (\text{IV},67)$$

ausdrücken mit dem chemischen Diffusionskoeffizienten

$$D = c_a V_{ac} D_b + c_b V_{bc} D_a , \quad (\text{IV}, 68)$$

für den man unter Benutzung von (61) und (63) und der Beziehung

$$V_{bc} \left(1 + \frac{d \ln f_{ac}}{d \ln c_a} \right) = V_{ac} \left(1 + \frac{d \ln f_{bc}}{d \ln c_b} \right) \quad (\text{IV}, 69)$$

erhält

$$D = RT \left\{ \frac{c_b}{c_a} G_{aa} + \frac{c_a}{c_b} G_{bb} - 2 G_{ab} - c_a c_b \frac{\kappa}{F^2} \left(\frac{t_a}{c_a} - \frac{t_b}{c_b} \right)^2 \right\} V_{bc} \left(1 + \frac{d \ln f_{ac}}{d \ln c_a} \right). \quad (\text{IV}, 70)$$

Bei eindimensionaler Diffusion, die unter Einhaltung der Randbedingungen (7) abläuft und mit einem Konzentrationssprung an der Stelle $x = x_M$

$$\left. \begin{array}{lll} c_a = c_a^+ & c_b = c_b^+ & x > x_M \\ c_a = c_a^- & c_b = c_b^- & x < x_M \end{array} \right\} t = 0 \quad (\text{IV}, 71)$$

beginnt, kann man den chemischen Diffusionskoeffizienten D aus dem experimentell ermittelten Diffusionsprofil bestimmen, weil aus den Bilanzgleichungen

$$\frac{\partial}{\partial t} c_a = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} c_a + c_a \int_{-\infty}^x \frac{D}{c_b V_{bc}} \frac{\partial}{\partial x} c_a \frac{\partial}{\partial x} V_{ac} dx \right) \quad (\text{IV}, 72)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} c_b = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} c_b + c_b \int_{-\infty}^x \frac{D}{c_b V_{bc}} \frac{\partial}{\partial x} c_a \frac{\partial}{\partial x} V_{ac} dx \right) \quad (\text{IV}, 73)$$

mit Hilfe einer erweiterten BOLTZMANN-MATANO-Analyse und den

Bezeichnungen

$$X = \frac{z - z^-}{z^+ - z^-} \quad (\text{IV},74)$$

$$z = \frac{c_a}{c_c} \quad (\text{IV},75)$$

für D in einem beliebigen Bezugssystem folgt:

$$2 \text{Et } c_c \frac{\partial}{\partial x} X = (1-X) \int_{-\infty}^X X c_c dx + X \int_X^{\infty} (1-X) c_c dx \quad (\text{IV},76)$$

Alle übrigen Aussagen des Abschnitts III,c gelten, wenn man c_c für $\tilde{c}$ und V_{ac} bzw. V_{bc} für V_a bzw. V_b setzt, auch beim Ionenmischkristall KCl-RbCl. Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, wurden hier nur die wichtigsten Aussagen noch einmal angeführt. Zur genaueren Information ist es deshalb zweckmäßig, den Abschnitt für Metalle zu lesen.

Zum Schluß des Kapitels IV werde noch einmal die reine Diffusion behandelt. Die Dissipationsfunktion (23) läßt sich nämlich mit (34) und (14)

$$\Psi = -\underline{J}_a \text{ grad } \mu_a - \underline{J}_b \text{ grad } \mu_b - \underline{J}_c \text{ grad } \mu_c \quad (\text{IV},77)$$

schreiben, wozu die linearen Ansätze

$$\begin{aligned} \underline{J}_a &= -g_{aa} \text{ grad } \mu_a - g_{ab} \text{ grad } \mu_b - g_{ac} \text{ grad } \mu_c \\ \underline{J}_b &= -g_{ab} \text{ grad } \mu_a - g_{bb} \text{ grad } \mu_b - g_{bc} \text{ grad } \mu_c \\ \underline{J}_c &= -g_{ac} \text{ grad } \mu_a - g_{bc} \text{ grad } \mu_b - g_{cc} \text{ grad } \mu_c \end{aligned} \quad (\text{IV},78)$$

gehören. Die ε_{ik} , von den G_{ik} in (25) verschieden, sind wegen (14) gemäß (II,24) voneinander abhängig. Wählt man die ε_{ii} als unabhängig, dann ist

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ac} &= \varepsilon_{aa} + \varepsilon_{ab} \\ \varepsilon_{bc} &= \varepsilon_{ab} + \varepsilon_{bb} \\ 2 \varepsilon_{ab} &= \varepsilon_{cc} - \varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}\end{aligned}\tag{IV,79}$$

Nach Eliminierung der ε_{ac} und ε_{bc} in den Flußgleichungen (78) für a und b und Benutzung von (53) und (51) erhält man für die partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten

$$\begin{aligned}D_a &= RT \left(\frac{\varepsilon_{aa}}{c_a} - \frac{\varepsilon_{ab}}{c_b} \right) \left(1 + \frac{d \ln f_{ac}}{d \ln c_a} \right) \\ D_b &= RT \left(\frac{\varepsilon_{bb}}{c_b} - \frac{\varepsilon_{ab}}{c_a} \right) \left(1 + \frac{d \ln f_{bc}}{d \ln c_b} \right)\end{aligned}\tag{IV,80}$$

und für den chemischen Diffusionskoeffizienten D nach (68)

$$D = RT \left(\frac{\varepsilon_{aa}}{c_a} + \frac{\varepsilon_{bb}}{c_b} - \frac{\varepsilon_{cc}}{c_c} \right) c_c V_{bc} \left(1 + \frac{d \ln f_{ac}}{d \ln c_a} \right) .\tag{IV,81}$$

Weil die Gleichungen (26), (27) und (28) auch für die ε_{ik} gelten, ist schließlich

$$\begin{aligned}D &= (D_a^* + D_b^* - D_c^*) c_c V_{bc} \left(1 + \frac{d \ln f_{ac}}{d \ln c_a} \right) + \left\{ \left(\frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_{A^*}} \right) \varepsilon_{AA^*} \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{c_B} + \frac{1}{c_{B^*}} \right) \varepsilon_{BB^*} - \left(\frac{1}{c_C} + \frac{1}{c_{C^*}} \right) \varepsilon_{CC^*} \right\} RT c_c V_{bc} \left(1 + \frac{d \ln f_{ac}}{d \ln c_a} \right) .\end{aligned}\tag{IV,82}$$

Die Gleichungen (80) und (81) enthalten weniger phänomenologische Koeffizienten als die Gleichungen (61), (63) und (70). Diesem Vorteil steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß die ε_{ik} keine Beziehung zu den Überföhrungszahlen und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, also eine weniger allgemeine Bedeutung haben als die G_{ik} . Die zur Zeit mögliche Näherung, bei der einerseits die ε_{MM*} , andererseits die G_{ik} mit $i \neq k$ und die G_{MM*} gleich null gesetzt werden, ergibt eine bessere Beschreibung der chemischen Diffusion durch die Gleichung (70) (s. Abschnitt V,e).

V. Das System KCl-RbCl

a) Vorbemerkungen

Die Aufgabe des experimentellen Teils dieser Arbeit war es, die chemische Diffusion an einem speziellen System zu untersuchen. Das System KCl-RbCl wurde im wesentlichen aus drei Gründen gewählt: Zunächst ist im Gitter des Mischkristalls KCl-RbCl neben den Kationen auch das Anion beweglich, was Voraussetzung für den KIRKENDALLEffekt ist. Im weiteren zeigt das System schon bei Zimmertemperatur völlige Mischbarkeit der Komponenten KCl und RbCl²⁵⁾, deren Molvolumina sich nur um etwa 15% unterscheiden, so daß man in guter Näherung Idealität in bezug auf diese Komponenten annehmen kann. Schließlich sind Einkristalle von KCl und RbCl verhältnismäßig einfach herzustellen.

Die Untersuchung der chemischen Diffusion am System KCl-RbCl hat die Prüfung der Gleichung (IV,70) zum Ziel. Das ist jedoch in voller Allgemeinheit nicht möglich, weil in dieser Gleichung Koeffizienten auftreten, die heute noch nicht bekannt sind. Nimmt man als erste Näherung an, daß der Strom J_i nicht von der Kraft X_k abhängt, mithin alle G_{ik} mit $i \neq k$ null sind und alle G_{MM}^* ebenfalls verschwinden, dann ist bei Idealität in bezug auf die Komponenten KCl und RbCl nach (IV,33) und (IV,49)

$$\frac{G_{aa}}{c_a} = \frac{D_a^*}{RT} \qquad \frac{G_{bb}}{c_b} = \frac{D_b^*}{RT} \qquad (V,1)$$

$$\frac{t_a}{c_a} = \frac{F^2}{\kappa} \frac{D_a^*}{RT} \qquad \frac{t_b}{c_b} = \frac{F^2}{\kappa} \frac{D_b^*}{RT} \qquad (V,2)$$

$$D = (1-z) D_K^* + z D_{Rb}^* - z(1-z) \frac{F^2}{RT V \kappa} (D_K^* - D_{Rb}^*)^2 \qquad (V,3)$$

für den Mischkristall $K_zRb_{1-z}Cl$. Statt a und b wurde in der letzten Gleichung K und Rb geschrieben, um Anschluß an die Bezeichnungsweise in den Abbildungen zu gewinnen, die mit speziellen Symbolen leichter zu lesen sind. In der Gleichung (3) treten nur noch der chemische Diffusionskoeffizient D, die Tracer-Diffusionskoeffizienten D_K^* und D_{Rb}^* und die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ auf. Diese vier Größen wurden gemessen und über die Gleichung (3) miteinander in Beziehung gesetzt. Bevor das Ergebnis der Untersuchung mitgeteilt wird, sei zunächst auf die Einzelmessungen eingegangen.

b) Chemische Diffusion

1. Experimentelle Einzelheiten

Die chemische Diffusion wurde an Einkristallen ausgeführt. Um die Einkristalle der Ausgangsphasen KCl und RbCl herzustellen, wurde eine Apparatur zur Kristallzüchtung gebaut, die im wesentlichen Vorbildern in der Literatur entsprach²⁶⁾. Sie gestattete eine kontinuierliche Veränderung der Schmelztemperatur und in gewissem Umfange auch der Ziehgeschwindigkeit sowie das Arbeiten unter vorgegebener Gasatmosphäre. Mittels eines Impfkristalls, der an einem mit Wasser gekühlten Finger befestigt war, wurden die Kristalle in Luft aus ihrer Schmelze gezogen.

Die Schmelztiegel bestanden aus Al_2O_3 . Als Ausgangssubstanzen standen KCl p.a. und RbCl p.a. von Merck zur Verfügung. Die Wahl von Luft als umgebender Atmosphäre hat auf die Diffusion keinen Einfluß, weil bei den Diffusionstemperaturen im Mischkristall KCl-RbCl die ionische Fehlordnung wesentlich größer ist als die elektronische²⁷⁾ und deshalb keine weitere thermodynamische Variable, etwa der Chlorpartialdruck, fixiert werden muß. Dies wird für das Problem der Diffusion in Kapitel IV durch die Elektroneutralitätsbedingung (IV,11) zum Ausdruck gebracht.

Um einen ersten Überblick über die Reinheit der gezogenen Kristalle zu gewinnen, wurden an ihnen elektrische Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Der Übergang von der Eigen- zur Fremdleitung lag in allen Fällen unter 550°C . Ein Beispiel einer solchen Messung ist in Abb. 1 zu finden. Damit der Einfluß der Fremdatome auf die Fehlordnung vernachlässigt werden konnte, wurde als Diffusionstemperatur 660°C gewählt.

Vor dem Versuch wurden die meist unregelmäßig geformten Einkristalle mit einem Ende in Kunststoff eingebettet, das Kunststoffende in eine Uhrmacherdrehbank eingespannt und der Kristall zylindrisch (Durchmesser 0,5–0,8 cm) gedreht. Nachdem auch die senkrecht zur Rotationsachse ebene Fläche, die immer nahezu mit der Spaltfläche (100) zusammenfiel, hergestellt worden war, wurde beim KCl ein etwa 2–3 cm, beim RbCl ein nur wenige Millimeter langer Kristall vom Kunststoffteil mit einer

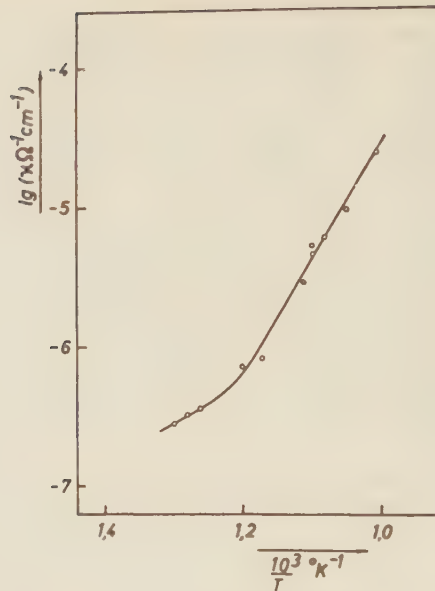


Abb. 1: Die Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ eines KCl-Einkristalls von der absoluten Temperatur T , gemessen in Luft

dazu entwickelten Fadenschneidemaschine getrennt, die die Wasserlöslichkeit der Kristalle ausnutzte. Der KCl-Kristall konnte nach dem Diffusionsversuch wieder in die Drehbank gespannt werden, was eine zur ursprünglichen Trennebene parallele Schichtabnahme gewährleistete. Das war wichtig, weil die Diffusion wegen der Verdampfung der Alkalihalogenide nicht zu lange ausgedehnt werden konnte. Die Verdampfungsgeschwindigkeit begrenzt die Versuchszeiten in erster Linie deshalb, weil über die Gasphase in den jeweils anderen Kristallteil Kalium und Rubidium eindringen, die die Volumendiffusion verfälschen. Von der Mög-

lichkeit, nach der Diffusion eine Oberflächenschicht zu entfernen, wurde zwar Gebrauch gemacht, doch der Einfluß der Gasphase konnte hiermit nicht ganz eliminiert werden.

Wegen der Sprödigkeit der Kristalle mußte ihre Bearbeitung mit großer Sorgfalt vorgenommen werden. Allzuleicht bildeten sich bei hoher Temperatur Sprünge, die eine genaue Analyse der Diffusionsschicht unmöglich machten. War der Kristall nach der Diffusion in einwandfreiem Zustand, dann wurde er mit dem vor dem Versuch rotationssymmetrisch gemachten KCl-Teil in die Drehbank gespannt und vom rubidiumreichen Ende her in Schichten von $2 \cdot 10^{-3}$ cm abgetragen. Es sei bemerkt, daß keine Ansätze zu einer Wulst- oder Löcherbildung zu erkennen waren. Der Gehalt der abgetragenen Schichten sowohl an Kalium als auch Rubidium wurde entsprechend den Angaben in ²⁸⁾ mit dem Flammenspektralphotometer Beckman DU mit Registrierzusatz quantitativ bestimmt. In Abb. 2 ist ein so gewonnenes Konzentrationsprofil wiedergegeben.

2. Auswertung der Meßkurven

Der nahezu gleichbleibende relative Fehler bei der Bestimmung der Kalium- und Rubidiumpartialdichten bewirkt eine Zunahme des absoluten Fehlers mit der Partialdichte (s. Abb. 2). Dieser ist für die aus dem Verhältnis der gemessenen Partialdichten berechneten größeren Partialdichten geringer, weil wegen Idealität bezüglich KCl und RbCl und (IV,64) gilt:

$$p_{\text{KCl}} = \frac{1}{(1/p_{\text{KCl}}^0) + (1/f p_{\text{RbCl}}^0)} \quad (\text{V},4)$$

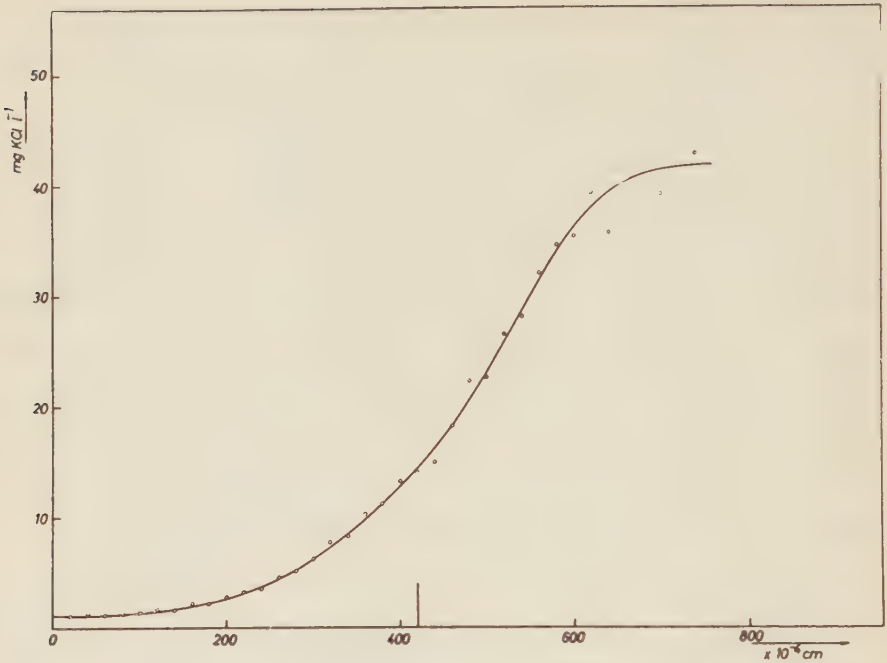


Abb. 2: Die zu Versuch 1 mit dem Flammenspektralphotometer ermittelte Masse von KCl pro 20 μ Schichtdicke und 1 Liter Wasser als Lösungsmittel in Abhängigkeit vom Ort x. Der senkrechte Strich auf der Abszisse markiert die Lage der ursprünglichen Trennebene

$$\rho_{\text{RbCl}} = \frac{1}{(f/\rho_{\text{KCl}}^0) + (1/\rho_{\text{RbCl}}^0)} \quad (\text{V},5)$$

mit $f = \rho_{\text{KCl}}/\rho_{\text{RbCl}}$, den Partialdichten ρ_{KCl} und ρ_{RbCl} und den Dichten für die reinen Stoffe $\rho_{\text{KCl}}^0 = 1,98 \text{ g cm}^{-3}$ und $\rho_{\text{RbCl}}^0 = 2,76 \text{ g cm}^{-3}$. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz gilt für den relativen Fehler $\Delta\rho_{\text{KCl}}/\rho_{\text{KCl}}$ der nach (4) berechneten Partial-

dichte ρ_{KCl}

$$\frac{\Delta \rho_{\text{KCl}}}{\rho_{\text{KCl}}} = \frac{\rho_{\text{RbCl}}}{\rho_{\text{RbCl}}^0} \frac{\Delta f}{f}, \quad (\text{V}, 6)$$

was wegen $\frac{\Delta f}{f} \approx \text{const}$ eine Abnahme des Fehlers mit zunehmender Dichte von ρ_{KCl} bedeutet. Ähnliches erhält man für $\Delta \rho_{\text{RbCl}}/\rho_{\text{RbCl}}$.

Die Ursache für das Nichterreichen von $\rho_{\text{KCl}}^- = 0$ und $\rho_{\text{KCl}}^+ = \rho_{\text{KCl}}^0$ (s. Abb. 2) ist im Transport von Teilchen über die Gasphase und deren anschließendes Eindringen in den Festkörper zu suchen, so daß eine sinnvolle Korrektur nicht leicht vorgenommen werden kann. Die Meßkurve ρ_i^m wurde korrigiert durch zwei Terme, $\Delta \rho_i^-$ und $\Delta \rho_i^+$, von denen der erste ρ_i^m auf $\rho_i^- = 0$ senkt und der zweite ρ_i^m auf $\rho_i^+ = \rho_i^0$ hebt (s. Abb. 3),

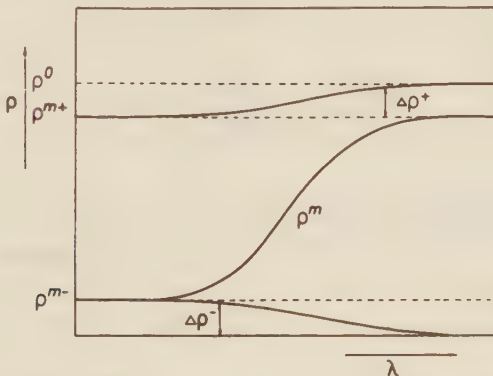


Abb. 3: Veranschaulichung der oben eingeführten Größen. Die Korrektionsglieder $\Delta \rho^+$ und $\Delta \rho^-$ sind hier gegenüber den wirklich auftretenden, die maximal 2% betragen, wesentlich vergrößert

$$\rho_i = \rho_i^m + \Delta\rho_i^+ - \Delta\rho_i^- . \quad (V,7)$$

Macht man für die $\Delta\rho_i^-$ den willkürlichen Ansatz

$$\begin{aligned} \Delta^- \rho_{KCl} &= k_{KCl} (\rho_{KCl}^{m+} - \rho_{KCl}^m) \\ \Delta^- \rho_{RbCl} &= k_{RbCl} (\rho_{RbCl}^{m+} - \rho_{RbCl}^m) \end{aligned} \quad (V,8)$$

mit den daraus berechenbaren k und nimmt an, daß die über die Gasphase auf den anderen Teil des Kristalls gelangten Atome nicht den Konzentrationsgradienten für die Volumendiffusion über die Trennfläche ändern, sondern sich im wesentlichen in einer Oberflächenschicht befinden, dann ist

$$\begin{aligned} \Delta^+ \rho_{KCl} &= \frac{\rho_{KCl}^o}{\rho_{RbCl}^o} \Delta^- \rho_{RbCl} \\ \Delta^+ \rho_{RbCl} &= \frac{\rho_{RbCl}^o}{\rho_{KCl}^o} \Delta^- \rho_{KCl} . \end{aligned} \quad (V,9)$$

Die Auswertung zweier gut gelungener Versuche unter Beachtung von (4), (5), (8) und (9) führt auf die Abbildungen 4 bis 7 (4 und 5 sowie 6 und 7 gehören jeweils zusammen). Die Enden der Profile sind wegen der gemachten Korrektur mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, ihr Mittelteil dürfte jedoch zuverlässig sein.

Die Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten wird bei Diffusion mit konstantem V_i in einem beliebigen Bezugssystem

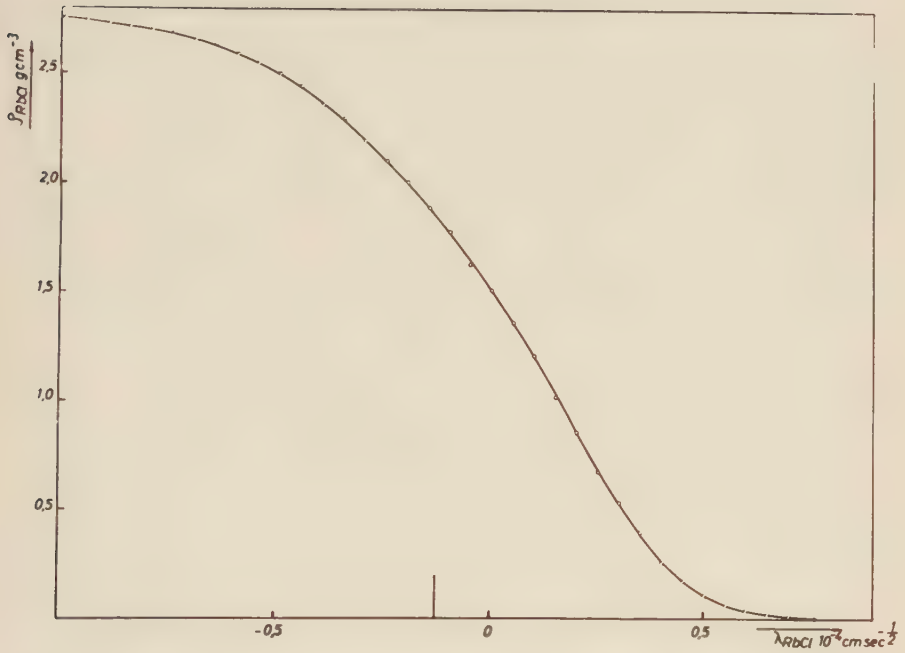


Abb. 4: Die Partialdichte ρ_{RbCl} in Abhängigkeit von λ_{RbCl} bei 660°C (Versuch 1)

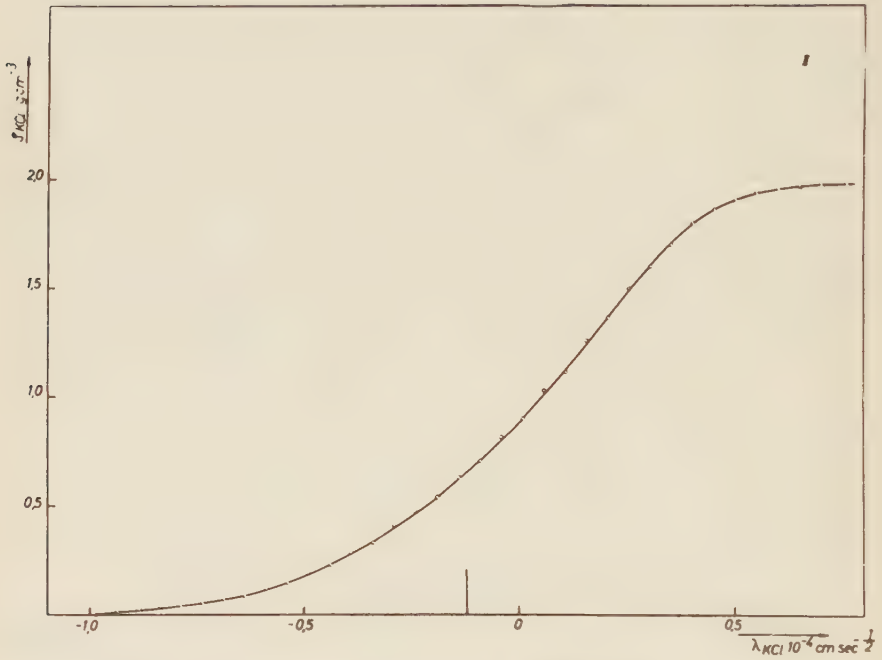


Abb. 5: Die Partialdichte p_{KCl} in Abhängigkeit von λ_{KCl} bei 660°C (Versuch 1)

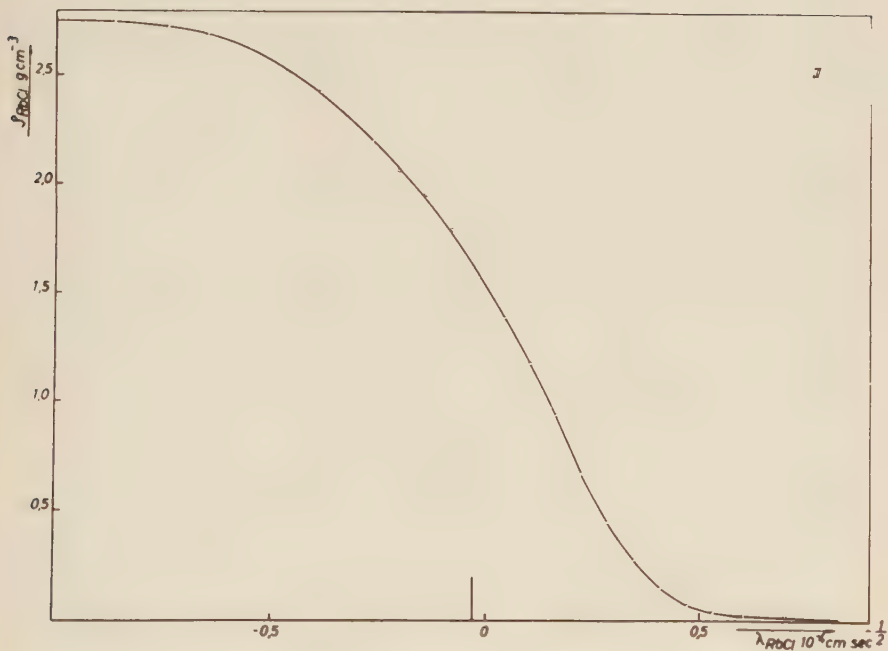


Abb. 6: Die Partialdichte ρ_{RbCl} in Abhängigkeit von λ_{RbCl} bei 655°C (Versuch 2)

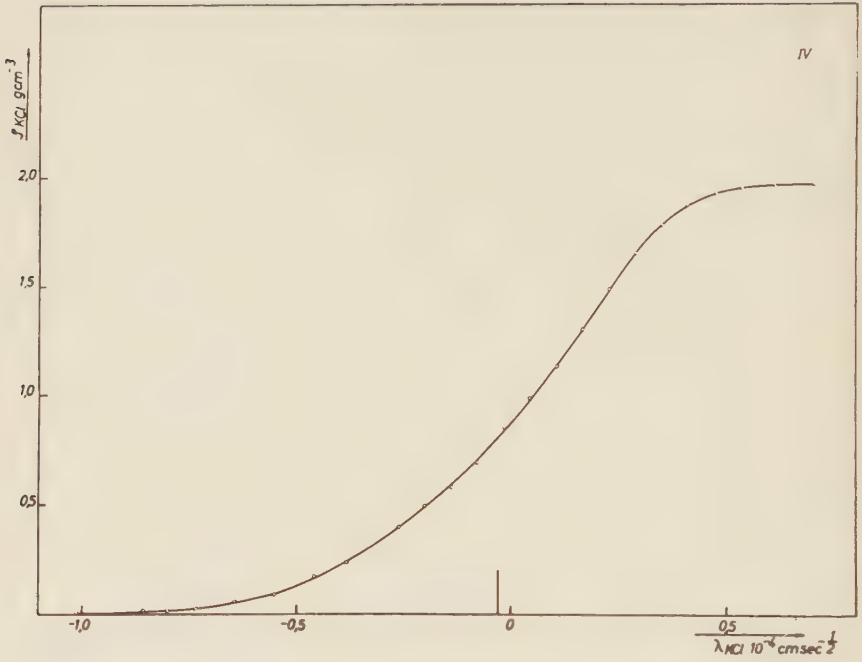


Abb. 7: Die Partialdichte ρ_{KCl} in Abhängigkeit von λ_{KCl} bei 655°C (Versuch 2)

nach der Formel¹³⁾

$$2 D t \frac{\partial \rho_i}{\partial x} = - \int_{\rho_i^-}^{\rho_i^+} x d\rho_i' + \frac{\rho_i^+ - \rho_i^-}{\rho_i^+ - \rho_i^-} \int_{\rho_i^-}^{\rho_i^+} x d\rho_i' \quad (V,10)$$

mit der MATANO-Koordinate

$$x_M = \frac{1}{\rho_i^+ - \rho_i^-} \int_{\rho_i^-}^{\rho_i^+} x d\rho_i' \quad (V,11)$$

vorgenommen. Wählt man durch $x_M = 0$ ein spezielles Bezugssystem mit dem Ursprung

$$0 = \int_{\rho_i^-}^{\rho_i^+} x d\rho_i'$$

aus, dann ist

$$2 D t \frac{\partial \rho_i}{\partial x} = - \int_{\rho_i^-}^{\rho_i^+} x d\rho_i' \quad (V,12)$$

oder nach Einführung von $\lambda = x/\sqrt{t}$

$$2 D t \frac{d\rho_i}{d\lambda} = - \int_{\rho_i^-}^{\rho_i^+} \lambda d\rho_i' . \quad (V,13)$$

Das $\rho_{KCl}(x)$ -Diagramm liefert

$$\int_{\rho_{KCl}^-}^{\rho_{KCl}^+} x d\rho_{KCl} = 0, \quad (V, 14)$$

das $\rho_{RbCl}(x)$ -Diagramm

$$\int_{\rho_{RbCl}^-}^{\rho_{RbCl}^+} x d\rho_{RbCl} = 0. \quad (V, 15)$$

Die durch (14) und (15) definierten Koordinatenursprünge liegen an derselben Stelle x_M , weil wegen

$$\rho_{KCl}^0 d\rho_{RbCl} + \rho_{RbCl}^0 d\rho_{KCl} = 0 \quad (V_i = \text{const}) \quad (V, 16)$$

(15) aus (14) folgt und umgekehrt. Nach dem Experiment unterschieden sich die Koordinatenursprünge etwas ($2-4\mu$), so daß in den Abbildungen λ_{KCl} und λ_{RbCl} geschrieben ist.

Die chemischen Diffusionskoeffizienten D aus den Profilen ρ_{KCl} und ρ_{RbCl} eines Versuches sind bis auf kleine Abweichungen einander gleich, wie es sein muß. In der Abbildung 8 sind die Mittelwerte zum Versuch 1 (Abb. 4 und 5) und zum Versuch 2 (Abb. 6 und 7) eingetragen. Beim zweiten Versuch (untere Kurve) lag die Temperatur um 5°C niedriger als beim Versuch 1 und den Leitfähigkeits- und Tracer-Diffusionskoeffizientenmessungen.

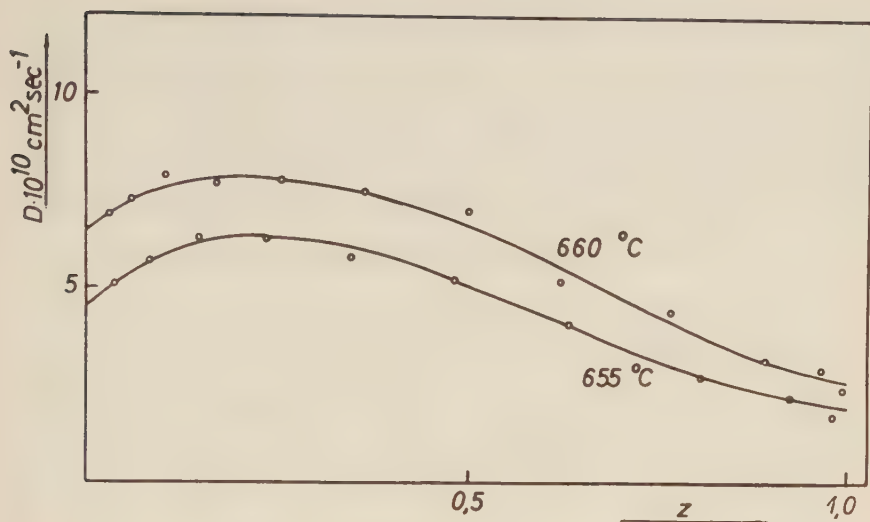


Abb. 8: Der chemische Diffusionskoeffizient D zu Versuch 1 (obere Kurve) und 2 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung z des Mischkristalls $\text{K}_z\text{Rb}_{1-z}\text{Cl}$, gemessen in Luft

c) Elektrische Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden wie die Tracer-Diffusionsmessungen nicht an Einkristallen, sondern an Polykristallen gemacht. Daß diese Messungen zuverlässig waren, ergab sich aus der Übereinstimmung der Messungen an ein- und polykristallinem Material von KCl und RbCl innerhalb der Fehlergrenze der Einzelmessungen. Die Proben wurden durch eintägiges Sintern mechanischer Mischungen aus KCl und RbCl , die zu Tabletten gepreßt waren, bei Temperaturen wenig unter dem Schmelzpunkt her-

gestellt. Die bei dieser Behandlung im allgemeinen eben gebliebenen Endflächen der Tabletten wurden mit Platin bedampft und mit Platinfolie, an die Zuleitungen aus Platin angeschweißt waren, bedeckt. Mit Hilfe einer Leitfähigkeitsbrücke wurde der Widerstand der Tabletten bei 660°C und 1000 Hz gemessen. Die auf die spezifische Leitfähigkeit $\kappa \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ umgerechneten Widerstandswerte aus zwei verschiedenen Meßreihen zeigt die Abb. 9.

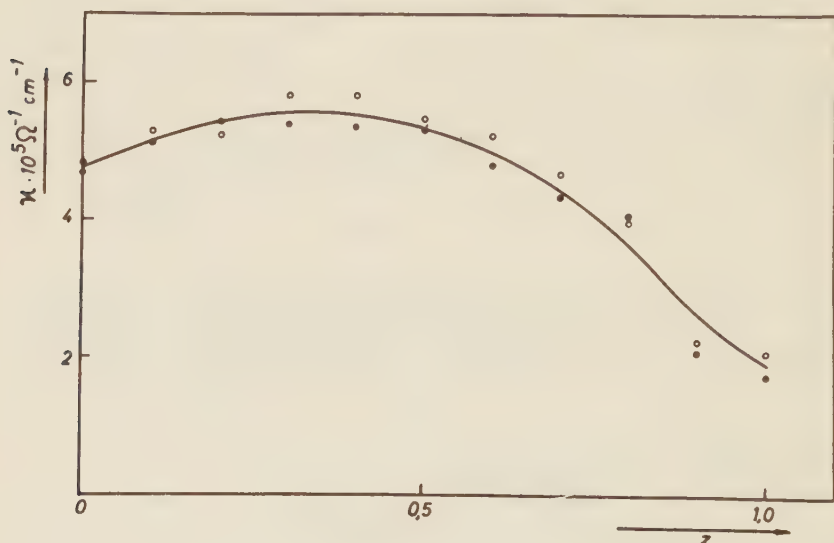


Abb. 9: Die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ bei 660°C aus zwei unabhängigen Versuchen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung z , gemessen in Luft an polykristallinem Material

Hier ist, wie schon beim chemischen Diffusionskoeffizienten und weniger ausgeprägt bei den Tracer-Diffusionskoeffizienten,

ein Maximum zu erkennen. Das ist in Übereinstimmung mit Messungen von L.L. MAKAROV et al.²⁵⁾, die bei 25°C und etwa der gleichen Zusammensetzung z ein Leerstellenmaximum fanden, weil alle hier gemessenen Größen naturgemäß auf das Engste mit der Leerstellenkonzentration verknüpft sind.

d) Tracer-Diffusionskoeffizienten

Die Tracer-Diffusionskoeffizienten von Rubidium in der Mischphase KCl-RbCl sind in der schon erwähnten Arbeit von L. L. MAKAROV²⁵⁾ angegeben. Sie wurden auf Grund der bekannten Temperaturabhängigkeit auf 660°C umgerechnet und sind in Abb. 10 wiedergegeben.

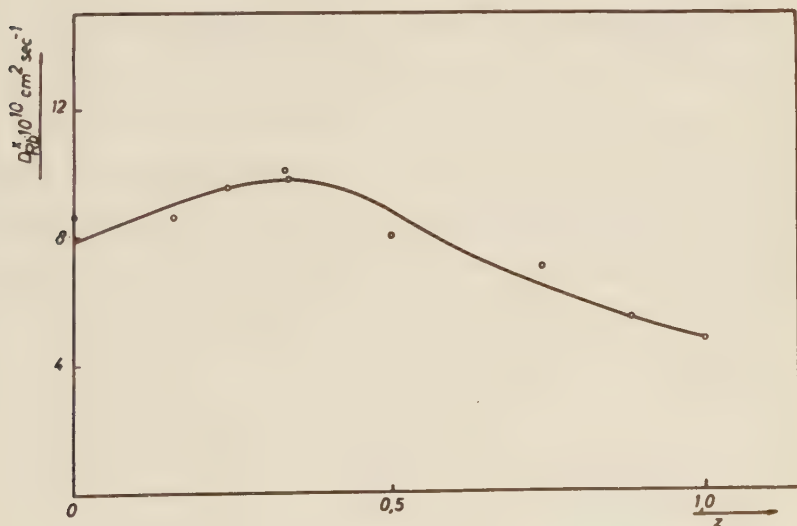


Abb. 10: Der Tracer-Diffusionskoeffizient D_{Rb}^* bei 660°C in Abhängigkeit von der Zusammensetzung z nach ²⁵⁾

Die Bestimmung der Kalium-Tracer-Diffusionskoeffizienten erfolgte nach der Kontaktmethode²⁹⁾: zwei Tabletten gleicher Zusammensetzung, von denen eine mit dem entsprechenden Isotop radioaktiv indiziert ist, werden mit ebenen Flächen in einem Halter leicht zusammengedrückt und bei der gewünschten Temperatur genügend lange im Ofen belassen. Nach dem Versuch werden beide Tabletten voneinander getrennt und sowohl die Gesamaktivität A_0 beider Tabletten als auch die Aktivität A der inaktiven Tablette gemessen. Bei idealem Kontakt berechnet sich der Tracer-Diffusionskoeffizient daraus nach der Formel

$$D = \left(\frac{A}{A_0} \right)^2 \frac{\pi h^2}{t} \quad (V, 17)$$

mit der Versuchsdauer t und h als der Dicke der radioaktiven Tablette.

Es wurde bei sechs verschiedenen Zusammensetzungen z der Tracer-Diffusionskoeffizient von K^{42} gemessen. Zu jeder Zusammensetzung gehörten zwei unabhängige Versuche. Die Abweichungen der zwei Tracer-Diffusionskoeffizienten vom Mittelwert lag unter 30%. In Abb. 11 ist die Abhängigkeit der D_K^* von z dargestellt.

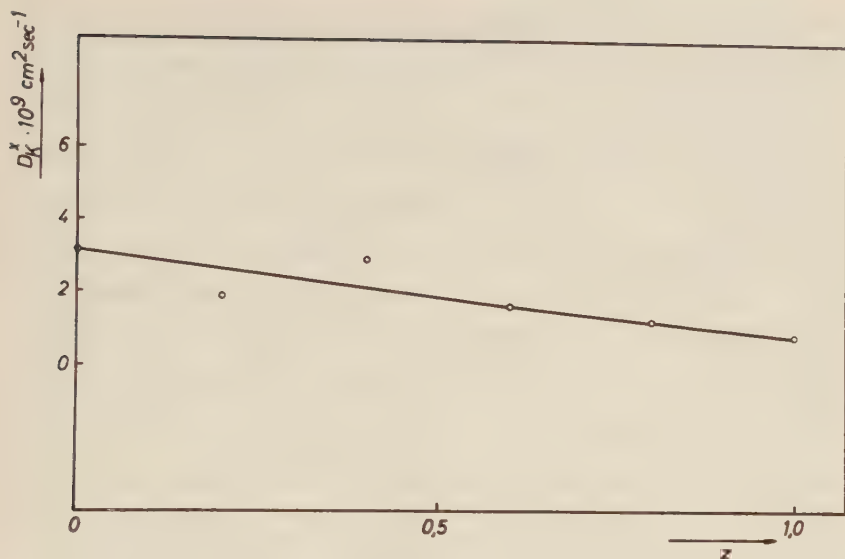


Abb. 11: Der Tracer-Diffusionskoeffizient D_K^* bei 660°C in Abhängigkeit von der Zusammensetzung z , gemessen in Luft an polykristallinem Material

e) Ergebnis und Diskussion

Vergleicht man den gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten mit dem nach Gleichung (3) aus den Tracer-Diffusionskoeffizienten und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit berechneten, so ergibt sich eine Unstimmigkeit, die über einen weiten Bereich der Zusammensetzung des Mischkristalls nahezu den Faktor 2 beträgt und zum rubidiumreichen Ende hin größer wird. In der Abb. 12 stellt die untere Kurve den gemessenen (Versuch 1), die obere den berechneten Koeffizienten dar.

Die Unstimmigkeit kann von der Ungenauigkeit der Einzel-

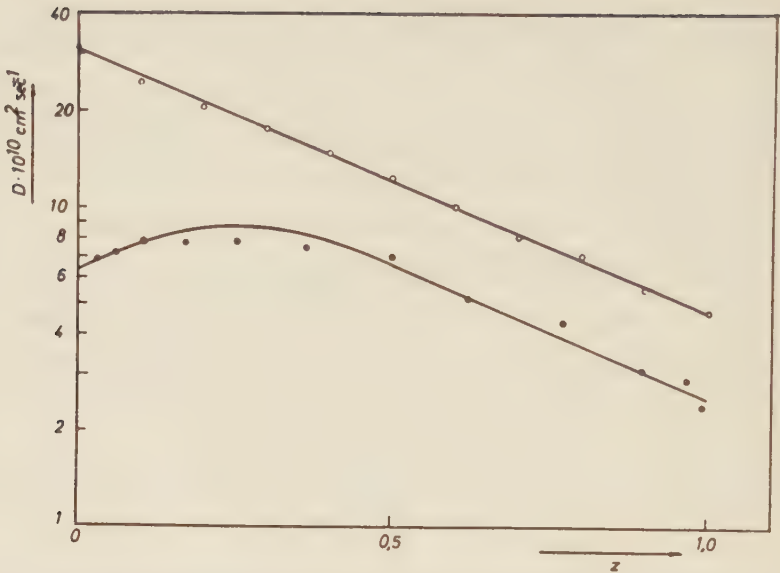


Abb. 12: Vergleich des aus Versuch 1 bestimmten (untere Kurve) und des nach Gl. (V,3) berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten D

messungen, dem Näherungscharakter von Gl. (3) und dem eventuell nicht eingestellten inneren Gleichgewicht herrühren.

Um die Zuverlässigkeit der Messungen zu prüfen, sollen sie kurz untereinander und mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen verglichen werden, soweit das möglich ist. Leitfähigkeitsmessungen in KCl stehen von BARR et al.³⁰⁾ zur Verfügung. Sie weisen keinen Unterschied zu den eigenen Messungen auf. Die Tracer-Diffusionskoeffizienten von Rb nach ²⁵⁾ ergeben mit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit nach der NERNST-EINSTEIN-Gleichung (IV,49) in RbCl eine Überföhrungszahl $t_{\text{Rb}} = 0,45$,

was nicht unvernünftig ist. Die eigenen Tracer-Diffusionskoeffizienten von K^{42} sind in reinem KCl fast um den Faktor 2 kleiner als die aus einer Arbeit von WITT³¹⁾ extrapolierten. Sie führen jedoch mit der NERNST-EINSTEIN-Gleichung auf die Überführungszahl $t_K = 1,3$. Wahrscheinlich ist der Tracer-Diffusionskoeffizient von K zu groß, denn es ist kaum anzunehmen³²⁾, daß die NERNST-EINSTEIN-Gleichung (IV,49) als Näherung von (IV,47) den zu großen Wert der Überführungszahl bedingt. Ob die D_K^* im gesamten Mischkristallbereich zu groß sind, kann nicht entschieden werden. Auf den Fehler, den der gemessene chemische Diffusionskoeffizient für Zusammensetzungen nahe den reinen Phasen KCl und RbCl hat und der in den gemachten Korrekturen und der Natur seiner Bestimmung begründet liegt, wurde bereits hingewiesen. Die nicht allzu gute quantitative Übereinstimmung von gemessenen und berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten ist also wegen der Ungenauigkeit der Einzelmessungen nicht überraschend. Bei Metallen hatte MANNING³³⁾ an dem speziellen System Ag-AgCd Abweichungen von derselben Größenordnung, wenn er den nach der DARKEN'schen Formel (die dieselbe Näherung darstellt wie (3)) berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten mit dem gemessenen verglich.

Ob und wie weit die in Gl. (3) vernachlässigten Koeffizienten an den Abweichungen beteiligt sind, kann wegen der Meßfehler nicht generell entschieden werden. Es läßt sich jedoch zeigen, daß an den Grenzen $z = 0$ und $z = 1$ die Abweichungen im wesentlichen durch die Ungenauigkeit der Messungen hervorgerufen werden. Greift man den Grenzübergang $z = c_a/\tilde{c} - 1$ heraus,

dann folgt aus den phänomenologischen Gleichungen (IV,25),
weil $\lim_{z \rightarrow 1} c_b = 0$, $\lim_{c_b \rightarrow 0} J_b = 0$ und die Kräfte, die nicht gegen null
gehen, als unabhängig angenommen wer-
den können,

$$\lim_{c_b \rightarrow 0} G_{ab} = 0 \quad \lim_{c_b \rightarrow 0} G_{bb} = 0 \quad \lim_{c_b \rightarrow 0} G_{bc} = 0. \quad (V,18)$$

Aus der Gleichung (IV,27) wird

$$\lim_{c_b \rightarrow 0} \frac{G_{bb}}{c_b} = \frac{D_b^*(c_b=0)}{RT} + \lim_{c_b \rightarrow 0} \left\{ \left(\frac{1}{c_B} + \frac{1}{c_{B^*}} \right) G_{BB^*} \right\}, \quad (V,19)$$

aus den Gleichungen (IV,47)

$$\left. \frac{t_a}{c_a} \right|_{c_b=0} = \frac{F^2}{\kappa} \left(\frac{G_{aa}}{c_a} - \frac{G_{ac}}{c_a} \right) \Big|_{c_b=0} \quad (V,20)$$

$$\lim_{c_b \rightarrow 0} \frac{t_b}{c_b} = \frac{F^2}{\kappa(c_b=0)} \lim_{c_b \rightarrow 0} \left(\frac{G_{ab}}{c_b} + \frac{G_{bb}}{c_b} - \frac{G_{bc}}{c_b} \right). \quad (V,21)$$

Weil der Grenzwert $\lim_{c_b \rightarrow 0} (t_b/c_b)$ endlich ist, ergibt sich aus der
Gleichung (IV,70) im Falle gleicher partieller Molvolumi-
na

$$\lim_{c_b \rightarrow 0} D = RT \lim_{c_b \rightarrow 0} \frac{G_{bb}}{c_b} = D_b^*(c_b=0) + RT \lim_{c_b \rightarrow 0} \left\{ \left(\frac{1}{c_B} + \frac{1}{c_{B^*}} \right) G_{BB^*} \right\}. \quad (V,22)$$

Die Näherungsgleichung (3) liefert als genähertes D^N

$$\lim_{c_b \rightarrow 0} D^N = D_b^*(c_b=0). \quad (V,23)$$

Der Koeffizient G_{BB^*} ist bei Leerstellendiffusion nur deshalb ungleich null, weil zwei aufeinander folgende Sprünge eines Tracer-Atoms voneinander nicht unabhängig sind. In der reinen Phase KCl kann man für (22) deshalb mit dem Korrelationskoeffizienten α auch schreiben⁷⁾

$$\lim_{c_b \rightarrow 0} D = \frac{1}{\alpha} D_b^* \Big|_{c_b=0} . \quad (V,24)$$

Es ist also im Grenzfalle

$$D^N = \alpha D \quad (c_b=0) \quad (V,25)$$

und, weil $\alpha < 1$,

$$D^N < D \quad (c_b=0) . \quad (V,26)$$

Da der gemessene chemische Diffusionskoeffizient immer kleiner als der berechnete ausfällt, ist an den Grenzen $z=1$ und $z=0$ der Fehler, der durch Vernachlässigung von phänomenologischen Koeffizienten in Gleichung (3) entsteht, für die auftretende Unstimmigkeit nicht verantwortlich.

Die experimentellen Untersuchungen ergeben also: Der im theoretischen Teil entwickelte Zusammenhang (3) wird qualitativ bestätigt. Die Meßgenauigkeit reicht jedoch nicht aus, um zu zeigen, daß die Vernachlässigung verschiedener phänomenologischer Koeffizienten, die von (IV,70) auf (3) führt, für eine gute Beschreibung der Versuche gerechtfertigt ist oder nicht. Dies könnte nur durch wesentlich genauere Experimente mit größerem Aufwand geklärt werden. Unter anderem müßten dabei die

Messungen der Tracer-Diffusionskoeffizienten und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit an einkristallinem Material durchgeführt werden.

VI. Zusammenfassung

Mit den Mitteln der Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse wurde im theoretischen Teil unter anderem für den Mischkristall KCl-RbCl die Beziehung des chemischen Diffusionskoeffizienten zu den Tracer-Diffusionskoeffizienten der Kationen und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit hergeleitet (Gl. (V,3)). Diese Beziehung enthält die im allgemeinen übliche Vernachlässigung mehrerer phänomenologischer Koeffizienten (Querkoeffizienten) und ist deshalb im Rahmen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse als Näherung zu betrachten. Im experimentellen Teil wurde die Gl. (V,3) geprüft. Dazu wurden der chemische Diffusionskoeffizient einerseits und die Tracer-Diffusionskoeffizienten und die spezifische elektrische Leitfähigkeit andererseits durch entsprechende Experimente ermittelt. Die sich ergebende Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten ist in qualitativer Hinsicht zufriedenstellend, die Meßgenauigkeit reicht jedoch nicht aus, um die Grenzen der Näherung (V,3) zu erkennen.

Literatur

- 1) H. SCHMALZRIED, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 42, 11 (1965).
- 2) A.D. SMIGELSKAS und E.O. KIRKENDALL, Trans. AIME 171, 130 (1947).
- 3) L.C.C. da SILVA und R.F. MEHL, Trans. AIME 191, 155 (1951).
- 4) L.S. DARKEN, Trans. AIME 175, 184 (1948).
- 5) J. BARDEEN und C. HERRING, Imperfections in Nearly Perfect Crystals. p. 261, J. Wiley and Sons, New York 1952.
- 6) A.D. Le CLAIRE, Progr. Metal Phys. 4, 265 (1953).
- 7) R.E. HOWARD und A.B. LIDIARD, Rep. Progr. Phys. 27, 161 (1964).
- 8) W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gases. Academic Press, New York 1952.
- 9) R. HAASE, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1963.
- 10) J. MEIXNER und H.G. REIK, in: S. FLÜGGE, Handb. d. Physik, III/2, S. 413, Springer, Berlin 1959.
- 11) S.R. de GROOT, Thermodynamik irreversibler Prozesse, Bibliograph. Institut, Mannheim 1960.
- 12) S.R. de GROOT und P. MAZUR, Non-equilibrium Thermodynamics, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1962.
- 13) F. SAUER, Diplomarbeit Göttingen 1960;
F. SAUER und V. FREISE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chemie 66, 353 (1962).

- 14) I. PRIGOGINE, Étude Thermodynamique des Phénomènes irréversibles. Desoer, Paris-Liège 1947.
- 15) L. ONSAGER, Phys. Rev. 37, 405 (1931);
38, 2265 (1931).
- 16) J. MEIXNER, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Aachen 1954.
- 17) G.J. HOOYMAN und S.R. de GROOT, Physica XXI, 73 (1955).
- 18) J. SCHLIPF, Acta Met. 14, 877 (1966).
- 19) A.B. LIDIARD, in: S. FLUGGE, Handb. d. Physik XX, S. 246, Springer, Berlin 1957.
- 20) K. COMPAAN und Y. HAVEN, Trans. Faraday Soc. 52, 786 (1956);
54, 1498 (1958).
- 21) W.A. JOHNSON, Trans. AIME 147, 331 (1942).
- 22) L. BOLTZMANN, Ann. Phys. 53, 960 (1894).
- 23) C. MATANO, Japan. J. Phys. 8, 109 (1933).
- 24) L.E. TRIMBLE, O. FINN und A. COSGAREA, Jr., Acta Met. 13, 501 (1965).
- 25) I.L. MAKAROV, B.G. LUR'E und V.N. MALYSHEV, Fizika Tverdogo Tela 2, 88 (1960) (Englische Übersetzung).
- 26) A. SMAKULA, Einkristalle. Springer, Berlin 1962.
- 27) C. WAGNER, Z. Elektrochem. 63, 1027 (1959).
- 28) R. HERRMANN und C.Th.J. ALKEMADE, Flammenphotometrie, Springer, Berlin 1960.
- 29) R. LINDNER, J. chem. Soc. (London) 1949, 395.

- 30) L.W. BARR, J.M. HOODLESS, J.A. MORRISON und R. RUDHAM,
Trans. Faraday Soc. 56, 697 (1960).
- 31) H. WITT, Z. Physik 134, 117 (1953).
- 32) J. ASCHER, Phys. Rev. 94, 771 (1954).
- 33) J.R. MANNING, Phys. Rev. 116, 69 (1959).

Lebenslauf

Am 2. Oktober 1937 wurde ich als Sohn des Sattler- und Polstermeisters Fritz MÜLLER und seiner Ehefrau Luise, geb. SEBASTIAN, in Bochum geboren, wo ich auch die ersten Jahre meiner Kindheit verbrachte. Um den Wirkungen des Krieges zu entgehen, reiste meine Mutter mit meinen beiden Brüdern und mir nach Süddeutschland in ein kleines Dorf am Bodensee, den Geburtsort meines Vaters. Dort wurde ich eingeschult, besuchte aber noch zwei Jahre die Volksschule in Bochum, wohin wir nach Beendigung des Krieges zurückgekehrt waren. Nach einer Aufnahmeprüfung wurde ich Schüler des mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums in Bochum-Gerthe. Das Abitur beendete im März 1957 die dreizehnjährige Schulzeit.

Ich ging nun nach Göttingen, wo ich Physik zu studieren anfang und nach Ablegung der Vordiplomprüfung im Februar 1960 vom zehnten bis zum dreizehnten Semester im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie meine Diplomarbeit "Fehlordnung in Kobaltferrit" (Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 270 (1964)) anfertigte. Im Juli 1963 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung für Physiker. Kurz darauf begann ich auf Anregung und unter Leitung von Professor Dr. H. SCHMALZRIED mit meiner Dissertation "Diffusion im Mischkristall KCl-RbCl".

Während meines Studiums habe ich an Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren H. BROCKMANN, A. FLAMMERSFELD, O. GLEMSER, R. HILSCH, F. HUND, W. JOST, W. KLINGENBERG, G. LÜDERS,

K. REIDEMEISTER, H.E. RICHERT, H. STEINWEDEL, H. STREHLOW und
C. WAGNER teilgenommen.

